



ALTERATIONS CHROMATIQUES DES PIGMENTS AU PLOMB DANS LES ŒUVRES DU PATRIMOINE -Etude expérimentale des altérations observée sur les peintures murales-

Sébastien Aze

► To cite this version:

Sébastien Aze. ALTERATIONS CHROMATIQUES DES PIGMENTS AU PLOMB DANS LES ŒUVRES DU PATRIMOINE -Etude expérimentale des altérations observée sur les peintures murales-. Matériaux. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2005. Français. NNT : . tel-00079251

HAL Id: tel-00079251

<https://theses.hal.science/tel-00079251>

Submitted on 11 Jun 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE
(AIX-MARSEILLE III)**

**ALTERATIONS CHROMATIQUES DES
PIGMENTS AU PLOMB DANS LES
ŒUVRES DU PATRIMOINE
-Etude expérimentale des altérations observées
sur les peintures murales-**

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES
SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

Discipline: Géosciences

présentée et soutenue publiquement par

Sébastien AZE

le 31 Mars 2005

*Le Directeur de Thèse : Professeur A. Baronnet
Ecole Doctorale: Sciences de l'Environnement*

JURY :

M. P. Walter, Rapporteur
M. M. Vendrell, Rapporteur
M. A. Baronnet, Examineur
M. E. Rocca, Examineur
M. O. Grauby, Examineur
M. J.-M. Vallet, Examineur
Mme F. Bechtel, membre invité
M. V. Detalle, membre invité

ANNEE : 2005

**UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE
(AIX-MARSEILLE III)**

**ALTERATIONS CHROMATIQUES DES
PIGMENTS AU PLOMB DANS LES
ŒUVRES DU PATRIMOINE
-Etude expérimentale des altérations observées
sur les peintures murales-**

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES
SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

Discipline: Géosciences

présentée et soutenue publiquement par

Sébastien AZE

le 31 Mars 2005

*Le Directeur de Thèse : Professeur A. Baronnet
Ecole Doctorale: Sciences de l'Environnement*

JURY :

M. P. Walter, Rapporteur
M. M. Vendrell, Rapporteur
M. A. Baronnet, Examineur
M. E. Rocca, Examineur
M. O. Grauby, Examineur
M. J.-M. Vallet, Examineur
Mme F. Bechtel, membre invité
M. V. Detalle, membre invité

ANNEE : 2005

Avant-Propos

Le recours aux sciences de la matière pour répondre à des problématiques relatives à la connaissance, la conservation ou la restauration des objets du Patrimoine a connu un essor remarquable au XX^{ème} siècle. Les œuvres, observées à travers les prismes complémentaires de la physique, la chimie ou la biologie, révèlent leur structure, leur composition, leurs faces cachées, mais aussi leur vulnérabilité.

En 2002, la ville de Marseille s'est dotée du premier Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine. Le centre rassemble conservateurs et scientifiques autour d'un laboratoire, d'ateliers de restauration et d'une centre de documentation. Il a pour mission première de proposer des solutions aux problèmes de conservation des œuvres appartenant au domaine public (peinture sur tout support, arts graphiques).

Les activités spécifiques du laboratoire ont pour objectif non seulement d'assurer la documentation et les études scientifiques préalablement aux travaux de restauration mais également, à travers des programmes de recherche élaborés à partir des observations de terrain, de mieux comprendre les phénomènes de dégradation et d'améliorer les procédés de traitement dans le sens d'une plus grande innocuité et d'une plus grande durabilité.

J'ai eu le grand plaisir d'être accueilli, dès 2000, par le laboratoire du CICRP, en cours d'installation et d'équipement dans les anciens locaux de la manufacture des tabacs (friche de la Belle de Mai, Marseille). Ce fut pour moi l'occasion de participer, avec l'ensemble du personnel du CICRP, à une aventure enrichissante tant sur le plan humain qu'intellectuel. Je tiens ici à remercier chacun des membres du CICRP pour l'amitié qu'ils m'ont témoigné pendant ces années. Le mandat du CICRP étant reconduit, j'adresse à tous et à toutes mes sincères encouragements pour la poursuite de leur travail.

C'est donc dans des conditions particulièrement agréables que j'ai été amené à me pencher sur l'un des programmes de recherche du CICRP. Je me dois d'exprimer ici ma sincère reconnaissance à Jean-Marc Vallet, directeur du laboratoire, qui m'a confié ce sujet et témoigné sa confiance tout au long de mon séjour au CICRP, jusqu'à me dépêcher, dès ma première année de doctorat, au congrès mondial des musées... à Rio !

Je remercie également Monique Pomey, qui a utilisé tout son talent et son savoir de restauratrice pour la réalisation de peintures expérimentales extrêmement utiles pour l'étude du vieillissement artificiel des pigments au plomb.

Au CRMCN (ex-CRMC2), j'ai reçu le soutien constant d'Alain Baronnet, dont les connaissances et l'intuition m'ont beaucoup apporté tout au long de cette étude. J'ai eu notamment le privilège de découvrir les secrets de la microscopie électronique en transmission et les joies de l'exploration de l'univers nanométrique. Pour cette expérience remarquable, et pour l'intérêt qu'il a porté à un domaine a priori éloigné de ses thématiques de recherche habituelles, je tiens à le remercier sincèrement. Je tiens également à remercier vivement Olivier Grauby pour son aide indéfectible, tant sur le plan expérimental que pour ses nombreuses (et fastidieuses) relectures des manuscrits. Merci par ailleurs de m'avoir présenté Daniel Neuville (IPGP), qui m'a définitivement convaincu de l'intérêt et de l'efficacité de la micro-spectrométrie Raman...

Mon travail au CRMCN a été grandement facilité par l'assistance exemplaire de Serge Nietzsche et de Damien Chaudanson, du service de microscopie électronique. Enfin, je tiens à remercier Francis Quintric pour son concours lors de la préparation de posters, du manuscrit de la thèse et de l'oral de soutenance.

Au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, j'ai reçu l'aide de Paulette Hugon, sans laquelle l'étude du vieillissement naturel du Minium aurait certainement été nettement moins pertinente. Merci à elle, donc, ainsi qu'à Vincent Detalle dont les remarques ont nourri ma réflexion (de dernière minute) et avec qui le travail sera, je n'en doute pas, tout à fait passionnant.

Enfin, je souhaite remercier Marius Vendrell (Université de Barcelone) et Philippe Walter (Centre de recherche et de Restauration des Musées de France) qui ont accepté d'assumer le difficile rôle de rapporteur et de participer au jury de soutenance, ainsi qu'Emmanuel Rocca, (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy) dont la thèse m'a beaucoup appris sur la chimie du plomb . Je souhaite également exprimer ici ma reconnaissance et mon amitié envers Françoise Bechtel, qui, malgré un emploi du temps et des responsabilités phénoménales, a accepté d'être invitée dans le jury. Je lui dois en grande partie mon engouement pour l'étude physique des objets du Patrimoine.

...et un grand merci à mes parents, mon frère, Diane, et tous mes proches qui m'ont encouragé et supporté (dans tous les sens du terme) pendant ces années...

Objectifs

Les matériaux inorganiques à base de plomb sont connus pour être relativement instables et sensibles aux changements environnementaux. Certains composés ont été largement employés comme pigments, dès l'Antiquité, dans les domaines de la peinture ou des arts graphiques. Parmi ceux-ci, le minium (rouge de plomb) et la céruse (blanc de plomb) sont considérés par les historiens de l'art comme les premiers pigments artificiels.

Les transformations du minium et du blanc de plomb, particulièrement prononcées en peinture murale, se traduisent par des modifications de la couleur (brunissement, noircissement, ou au contraire blanchiment). Les phases secondaires d'altération rencontrées sont généralement la plattnérite (PbO_2), la galène (PbS) et l'anglésite (PbSO_4). Différentes explications évoquant le rôle de paramètres environnementaux ou liées à la technique et qui, dans certains cas, s'avèrent contradictoires, ont été proposées (température, humidité relative, UV, polluants, microorganismes, technique picturale), sans que les processus mis en jeu ni l'importance respective de ces paramètres dans les processus de décoloration* ne soient clairement établis. Le projet de recherche présenté ici se propose donc :

- de rechercher les causes et mécanismes de décoloration du minium et du blanc de plomb, d'étudier la stabilité de ces pigments, en déterminant les phases primaires et secondaires apparaissant au cours de la transformation;

- d'évaluer l'influence réelle de chacun des différents paramètres (paramètres environnementaux, nature et propriétés des matériaux supports de la couche picturale au moment de l'application des pigments), susceptibles de conduire à la transformation des pigments.

La première partie de ce mémoire a pour objectif de définir le contexte et la problématique de cette étude. On s'intéressera, dans un premier temps, aux connaissances concernant l'utilisation du minium et les problèmes d'altération de ce pigment en peinture sur tous supports. Après une revue de la terminologie employée et des méthodes traditionnelles de préparation, sont présentées les principales caractéristiques du pigment, de ses constituants et de composés inorganiques du plomb susceptibles d'intervenir au cours du vieillissement. Enfin, un bref aperçu des techniques traditionnelles de peinture murale permettra d'établir l'environnement physico-chimique dans lequel évolue le pigment dès son application sur le support.

Les transformations des pigments au plomb en peinture murale ont été étudiées par le biais d'essais de vieillissement artificiel de pigments bruts et d'éprouvettes peintes (Troisième Partie) ainsi qu'à travers la caractérisation de micro-échantillons prélevés sur des peintures murales expérimentales ayant subi une période de 25 années de vieillissement « naturel » (Quatrième Partie). Le protocole de caractérisation des échantillons, décrit dans la deuxième Partie, a également été mis en œuvre pour l'étude de prélèvements provenant de piliers peints d'un pavillon royal de la ville de Mekhnès (Pavillon de la favorite arabe de Moulay Ismail, Maroc, XVII^{ème} s.).

A l'issue de ce travail, un certain nombre de préconisations sont énoncées concernant les conditions de conservation des œuvres contenant des pigments au plomb et susceptibles de subir des altérations chromatiques. Par ailleurs, les premiers résultats d'essais préliminaires de reconversion de la plattnérite en minium par traitement Laser sont présentés.

* Dans toute la suite, le terme de *décoloration* désigne tout changement de l'apparence colorée d'un matériau.

Sommaire

Avant Propos	3
Index des illustrations	7
Index des tableaux	15
PREMIERE PARTIE: INTRODUCTION	17
I.1. OCCURRENCES ET ALTERATIONS CHROMATIQUES DU MINIMUM	18
I.2. TERMINOLOGIE- METHODES DE PREPARATION DU MINIMUM	21
I.3. COMPOSITION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU MINIMUM	23
I.3.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE Pb_3O_4	24
I.3.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MONOXYDES DE PLOMB	26
I.4. COMPOSES INORGANIQUE DU PLOMB	28
I.4.1. LE SYSTEME PLOMB-OXYGENE	28
I.4.2. COMPOSES CARBONATES DU PLOMB	30
I.4.3. LE PLOMB EN MILIEU SULFATE	30
I.5. PROPRIETES PHOTO-ELECTROCHIMIQUES : LE MODELE DE PAVLOV	30
I.6. LA PEINTURE MURALE : TECHNIQUES, PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, DEGRADATIONS	31
I.6.1. LES TECHNIQUES DE LA PEINTURE MURALE	31
I.6.2. LA CONSERVATION DES PEINTURES MURALES	33
I.7. CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE	34
DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODOLOGIE	35
II.1. METHODES DE CARACTERISATION	36
II.1.1. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE PHOTONIQUE	37
II.1.2. SPECTROPHOTOMETRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE	37
II.1.3. DIFFRACTION DE RAYONS X	39
II.1.4. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	44
II.1.5. MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN	45
II.1.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	48
II.1.7. MICROSONDE ELECTRONIQUE A DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE	50
II.1.8. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	51
II.2. MATERIAUX EMPLOYES : CARACTERISATION ET DONNEES ANALYTIQUES DE REFERENCE	54
TROISIEME PARTIE: ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL DE PIGMENTS AU PLOMB	57
III.1. TESTS SUR PIGMENTS BRUTS	58
III.1.1. INTRODUCTION	58
III.1.2. TESTS EN SUSPENSION AQUEUSE	58
III.1.3. TESTS EN HUMIDITE SATUREE	69
III.1.4. DISCUSSION	77

III.2. TESTS DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL D'ÉPROUVETTES PEINTES	79
III.2.1. T8- TEST A HUMIDITE SATURÉE ET TEMPÉRATURE AMBIANTE.....	79
III.2.2. T9- TEST EN ENCEINTE CLIMATIQUE	82
III.2.3. T10- TESTS SOUS ILLUMINATION UV/VISIBLE	90
III.2.4. DISCUSSION.....	94
III.3. CONCLUSION DE LA TROISIÈME PARTIE.....	96
 QUATRIÈME PARTIE: ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU VIEILLISSEMENT NATUREL DU MINIMUM	 99
IV.1. LES MURS EXPÉRIMENTAUX DU LRMH	100
IV.1.1. ÉTUDE DU PRÉLEVEMENT DE 1998 (21LCF)	104
IV.1.2. ÉTUDE DES PRÉLEVEMENTS D'OCTOBRE 2003	111
IV.1.3. DISCUSSION	140
IV.2. MEKHNES	152
IV.2.1. ÉTUDE DES PRÉLEVEMENTS.....	152
IV.2.2. DISCUSSION	157
 CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES.....	 159
 ANNEXES.....	 165
VI.1. ANNEXE 1: TEXTES DE RÉFÉRENCE.....	166
VI.2. ANNEXE 2 : MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE	167
VI.2.1. PRODUITS « LAVERDURE »	167
VI.2.2. PRODUITS « MERCK »	171
VI.2.3. PRODUITS OBTENUS PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE β -PbO ₂	174
VI.2.4. MINÉRAUX	177
VI.3. ANNEXE 3: RELEVÉ DES MESURES COLORIMÉTRIQUES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE SUR LES ÉPROUVETTES VIEILLIES EN ENCEINTE CLIMATIQUE (TEST T9).	178
VI.3.1. MINIMUM.....	178
VI.3.2. BLANC DE PLOMB	182
VI.4. ANNEXE 4 RELEVÉ DES MESURES COLORIMÉTRIQUES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE SUR L'ÉPROUVETTE E3 (TEST T10 SOUS IRRADIATION UV/Vis). .	186
VI.5. ANNEXE 5 : AZE S., VALLET J.-M., GRAUBY O. 2002: "CHROMATIC DEGRADATION PROCESSES OF RED LEAD PIGMENT", PROCEEDINGS OF THE XIIITH ICOM TRIENNIAL MEETING, RIO DE JANEIRO, 22ND- 28TH SEPTEMBER 2002, PP. 549- 555.	187
 BIBLIOGRAPHIE	 195
Table des Matières	205
Résumé- Abstract	208

Index des illustrations

Figure I-1: (a) Représentation de Saint Artemius, peinture murale dans l'église de Protaton (Grèce, X ^{ème} siècle). (b) Détail du bras gauche présentant des taches noires d'altération du Minium. ©Ormylia Art Diagnostic Center.	19
Figure I-2 : (a) Saint Mercure, peinture murale dans l'église de Protaton (Grèce, X ^e siècle). (b) Détail de la cape présentant des taches noires d'altération du Minium. ©Ormylia Art Diagnostic Center.	20
Figure I-3: Représentation de la maille élémentaire de l'orthoplombate de plomb Pb ₃ O ₄ , (a) dans l'espace ; (b) en projection sur le plan (001).	25
Figure I-4: Représentation de la structure tridimensionnelle des deux polymorphes du monoxyde de plomb. (a) Variété quadratique (litharge α -PbO). (b) Variété orthorhombique (massicot β -PbO).....	26
Figure I-5: Diagramme de composition du système Plomb-Oxygène présentant les domaines d'existence des composés PbO _n (1≤n<2).....	28
Figure II-1: Distributions spectrales utilisées pour construire les coordonnées chromatiques X, Y, Z dans l'espace colorimétrique CIE XYZ : spectre de réflectance diffuse de l'échantillon R(λ), spectre d'émission de l'illuminant standard E(λ), courbes de sensibilité spectrale des trois récepteurs rétiniens de l'observateur humain x(λ), y(λ), z(λ).	38
Figure II-2: Représentation tridimensionnelle du diagramme de chromaticité L*a*b*.	38
Figure II-3: Schéma du principe de l'analyse d'un échantillon massif en Diffraction de Rayons X en configuration "Bragg-Brentano" θ - θ	40
Figure II-4: Etalement longitudinal du faisceau de rayons X (capillaire de 100 μ m de diamètre) sur un échantillon plan en fonction de l'angle d'incidence 2θ	41
Figure II-5: Valeurs calculées du rapport r_{PbO} en fonction de la fraction massique réelle du massicot x_{PbO} dans les mélanges β -PbO/Pb ₃ O ₄	43
Figure II-6: (a) Représentation des transitions énergétiques induites par l'absorption infrarouge, la diffusion élastique (Rayleigh) et les diffusions inélastiques anti-Stokes et Stokes. (b) Allure générale d'un spectre complet de diffusion Raman.....	46
Figure II-7: Principe de la cartographie Raman (2 x 2 points) d'un échantillon hétérogène basé sur le calcul de l'aire d'un pic de référence. (1) Représentation schématisée de la répartition du composé de référence (représenté en blanc). (2) Spectres obtenus dans les quatre cellules (pic principal à 1055 cm ⁻¹). (3) Carte de répartition semi-quantitative obtenue après calcul des intensités intégrées dans l'intervalle [1030-1080] cm ⁻¹	47
Figure II-8: Détermination de la position verticale optimale de l'échantillon (plan focal) par calcul du maximum d'intensité du flux laser réfléchi.	47
Figure II-9: Représentation des différentes interactions se produisant sous le faisceau d'électrons primaires au Microscope Electronique à Balayage.	49
Figure II-10: Représentation en niveaux de gris du rendement de rétro-diffusion des électrons (R, %) par quelques composés inorganiques du plomb (valeurs théoriques calculées d'après Love et al., 1978).	50
Figure II-11: Micro-prélèvement de matière picturale et transfert sur un porte-échantillon pour MET par la technique du dépôt-goutte.....	52
Figure II-12: Représentation schématisée du corps central du PIPS.....	52
Figure II-13: Préparation d'un échantillon avant l'aminicissement ionique par PIPS. (a) Enrobage des micro-prélèvements et coupe transversale. (b) Transfert de la coupe sur un support de verre et fabrication d'une lame mince (30 μ m). (c) Transfert sur un porte échantillon de type "slot" pour TEM.	53
Figure II-14: Micrographies électroniques obtenues au FIB par le balayage de la surface de l'échantillon par le faisceau d'ions. (a) Dépôt d'une couche de platine à la surface de l'échantillon ; (b) creusement de cavités de part et d'autre de la zone protégée ; (c) aminicissement ; (d) détachement de la lame après découpe des bords latéraux. (e) Vue au MET (x500) des spécimens déposées sur une grille de MET.....	54
Figure III-1: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T1-1 dans l'intervalle [20-38]°2 θ (a), comparé au diffractogramme de référence de Pb ₃ O ₄ (b). hkl: réflexions sur les plans réticulaires de Pb ₃ O ₄ . *Réflexion sur la famille de plans (104) de la calcite CaCO ₃	59
Figure III-2: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T1-2 dans l'intervalle [20-38]°2 θ (a), comparé au diffractogramme de référence du Minium de marque Laverdure (b). Pics de la plumbonacrite (P), de l'hydrocérusite (HC), du minium Pb ₃ O ₄ (M), de la litharge (L), du massicot (Ma) et de la calcite (C).	59
Figure III-3: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T1-3 (a) après le test T1 dans l'intervalle angulaire [18-38]°2 θ , comparé au diffractogramme de référence du massicot de marque Laverdure (b). Pics de l'hydrocérusite (H), de la plumbonacrite (P) et du massicot (M).	60
Figure III-4: Diffractogramme de l'échantillon T1-4 (Litharge Laverdure) dans l'intervalle [18-38]°2 θ (a), comparé au diffractogramme de référence de la Litharge de marque Laverdure (b). Pics de l'hydrocérusite (H), de la plumbonacrite (P), du massicot (M) et de la litharge (L). *Pic non identifié.	60

Figure III-5: Diffractogramme de l'échantillon T1-5 dans l'intervalle $[18-38]^{\circ}2\theta$ (a), comparé au diffractogramme de référence de l'oxyde PbO Merck pur (b). Pics de l'hydrocérusite (H), de la plumbonacrite (P), du massicot (M) et de la litharge (L).	61
Figure III-6: Diffractogramme dans l'intervalle $[18-38]^{\circ}2\theta$ de l'échantillon T1-6 (a) comparé au diffractogramme de référence du produit pur (b). Pics de l'hydrocérusite (H), du minium Pb_3O_4 (Mi), du massicot β -PbO (M) et de la calcite (c).	61
Figure III-7: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon de Litharge (Laverdure) avant (en gris) et après le test T2 (en noir) dans l'intervalle $[18-34]^{\circ}2\theta$, mettant en évidence l'augmentation de la proportion en plumbonacrite (P) et en hydrocérusite (HC). Pics du massicot (Ma) et de la litharge (L).....	63
Figure III-8: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon de Minium avant (a) et après (b) le test T2, montrant la forte diminution de la proportion de massicot (Ma). M: pics du minium Pb_3O_4	63
Figure III-9: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon de Blanc de Plomb (Laverdure) après le test T2. Pics de la plumbonacrite (P), de l'hydrocérusite (H) et de la cérusite (*).....	64
Figure III-10: Diffractogrammes sur poudre des échantillons T3-1 à T3-5 (Minium Laverdure) dans l'intervalle $[12-38]^{\circ}2\theta$, montrant les différences d'intensité des pics du minium Pb_3O_4 (Mi) et de la plattnérite β -PbO ₂ (P).....	65
Figure III-11: (a) Proportions estimées de Pb_3O_4 et β -PbO ₂ dans les échantillons T3-1 à T3-5 en fonction de la concentration initiale en acide acétique dans la phase aqueuse (Ci). (b) Surface cumulée des principaux pics de diffraction de β -PbO ₂ en fonction de la concentration initiale en acide.....	66
Figure III-12: (a) Largeur à mi-hauteur (LMH) des trois principaux pics de diffraction de la plattnérite dans les échantillons T3-1 à T3-5 en fonction de la concentration initiale en acide acétique. Taille apparente moyenne des cristaux de plattnérite (Lc) dans les échantillons T3-1 à T3-5 en fonction de la concentration initiale en acide acétique, d'après la formule de Scherrer. Calculs effectués sur les pics correspondant aux réflexions 110, 211 et 200 de β -PbO ₂	67
Figure III-13: Diffractogramme sur poudre des échantillons T4-1 à T4-5 dans l'intervalle $[20-30]^{\circ}2\theta$. Pics du minium Pb_3O_4 (Mi), de l'anglésite $PbSO_4$ (A) de la plattnérite β -PbO ₂ (P) et du massicot β -PbO (Ma).	68
Figure III-14: Proportions estimées en β -PbO ₂ (plattnérite), $PbSO_4$ (anglésite), Pb_3O_4 (minium) et β -PbO (massicot) dans les échantillons T4-1 à T4-5 en fonction de la concentration initiale en acide sulfurique. Axe des abscisses en échelle logarithmique.	69
Figure III-15: Variations de l'humidité relative (en gris) et de la température (en noir) dans l'enceinte étanche pendant les 70 jours du test T5. *Baisse de l'humidité relative au cours de l'ouverture momentanée de l'enceinte.....	70
Figure III-16: (a) Diffractogramme sur poudre dans l'intervalle $[28-36]^{\circ}2\theta$ des échantillons T5-P1, T5-CE1 et T5-CV1 après le test T5, comparés au diffractogramme de référence du Minium de marque Laverdure (Ref). Pics de diffraction par les plans (104) de la calcite (c) et par les plans (111), (020) et (200) du massicot (*). (b) Surface des pics associés aux réflexions 111, 020 et 201 du massicot dans les échantillons T5-P1, T5-CE1 et T5-CV1.....	71
Figure III-17: Spectre de diffusion Raman de l'échantillon T5-CV1 (en noir) comparé au spectre de référence du Minium de marque Laverdure (en gris), montrant la disparition des pics associés au massicot (*) à l'issue du test.	71
Figure III-18: Diffractogrammes sur poudre des échantillons T5-P2, T5-CE2 et T5-CV2 comparés au diffractogramme de référence de la massicot (Laverdure) dans l'intervalle $[25-36]^{\circ}2\theta$. Pics de la plumbonacrite (P), de la litharge (L), du massicot (M) et de la calcite (C).	72
Figure III-19: Proportions estimées en massicot, plumbonacrite et litharge dans le pigment de référence (massicot Laverdure) et les échantillons T5-P2, T5-CE2 et T5-CV2 après le test.....	72
Figure III-20: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T5-P3 après le test dans l'intervalle $[18-40]^{\circ}2\theta$ (b), comparé au diffractogramme de référence du Blanc de Plomb pur de la marque Laverdure (a). Pics de l'hydrocérusite (H) et pics de la cérusite (C).....	73
Figure III-21: Diffractogrammes sur poudre de l'échantillon T5-CE3 (en gris) et T5-CV3 (en noir) après le test dans l'intervalle $[14-40]^{\circ}2\theta$, montrant la présence d'hydrocérusite (H), de plumbonacrite (P), de litharge (L), de calcite (C) et de l'oxyde hydraté $3PbO.H_2O$ (*).	73
Figure III-22: (a) Diffractogrammes des échantillons T5-P4, T5-CE4 et T5-CV4 comparés au diffractogramme de référence de la Litharge (Laverdure) dans l'intervalle $[26-36]^{\circ}2\theta$. Pics de la plumbonacrite (P), de la litharge (L), du massicot (M) et de la calcite (C). (b) Proportions estimées en massicot, plumbonacrite et litharge dans le pigment de référence (Litharge Laverdure) et les échantillons T5-P4, T5-CE4 et T5-CV4.	74
Figure III-23: Diffractogrammes sur poudre dans l'intervalle $[18-32]^{\circ}2\theta$ des échantillons T6-c1 (en orange), T6-c2 (en vert) et T6-c3 (en bleu) après le test. Pics de la plumbonacrite (P), de l'hydrocérusite (H), de la cérusite (Ce) et de la calcite (C).	75
Figure III-24: Evolution de la température et de l'humidité relative au cours du test T8. *Baisses momentanées de l'humidité relative au cours de l'ouverture de l'enceinte.	79
Figure III-25: Diffractogramme obtenu en surface de l'éprouvette E1 (en noir) comparé au diffractogramme de référence du Minium de marque Laverdure (en gris). Pics du minium Pb_3O_4 (*), de la portlandite $Ca(OH)_2$ (P), du massicot β -PbO (Ma) et de la litharge α -PbO (L).	80
Figure III-26: Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'éprouvette E1 (Blanc de Plomb) à l'issue du test T8, montrant la formation de phases secondaires de couleur rouge-orangé ou jaune-vert. Grandissement d'origine x40.	80

Figure III-27: Diffractogramme obtenu en mode focalisé en surface de la couche picturale altérée de l'éprouvette E1 (zone présentant les décolorations verdâtre et rouge-orangé). Pics du massicot β -PbO (Ma), de la litharge α -PbO (L), du minium Pb_3O_4 (Mi) et de la calcite $CaCO_3$ (C).	80
Figure III-28: Spectres de diffusion Raman obtenus ponctuellement en surface de la couche d'altération de l'éprouvette E1. (a) zones de couleur rouge-orangé, présentant les pics de Pb_3O_4 (en rouge), de la litharge α -PbO (en vert) et de la calcite $CaCO_3$ (en noir); (b) zones de couleur vert-jaune: pics du massicot β -PbO (en bleu) et de la calcite (en noir). Conditions d'acquisition: $\lambda=785nm$, $P=0,25mW$, $40sec \times 4acc$	81
Figure III-29: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'éprouvette E1 après le test (lumière réfléchie, $\times 200$). Vues en microscopie électronique à balayage des cristaux de couleur jaune (b) et de couleur rouge (c) (électrons rétrodiffusés, $\times 2300$ et $\times 1200$ respectivement).....	81
Figure III-30: Variations programmées de la température et de l'humidité relative déterminant un cycle de vieillissement artificiel pour la recréation des altérations du Minium et du Blanc de Plomb (test T9).....	82
Figure III-31: Eprouvettes au Minium : Valeurs de la clarté L^* mesurée par spectrophotométrie en réflectance diffuse à la surface des éprouvettes témoin (en gris clair) et après vieillissement artificiel (en gris foncé).....	83
Figure III-32: Eprouvettes au Minium. Comparaison des coordonnées chromatiques a^* et b^* déterminées par spectrophotométrie en réflectance diffuse à la surface des éprouvettes témoin (en gris clair) et après vieillissement artificiel (en gris foncé).	84
Figure III-33: Diffractogrammes obtenus en surface des éprouvettes ESCC-T (en gris) et ESCC-V (en noir), montrant la persistance des constituants du pigment (M : minium Pb_3O_4 et Ma: massicot β -PbO), ainsi que la disparition des pics de la portlandite $Ca(OH)_2$ (P) corrélée à l'apparition des pics de la calcite $CaCO_3$ (C). Pics de la brucite $Mg(OH)_2$ (B), du carbonate de plomb et de magnésium $PbMg(CO_3)_2$ (α) et de la cérusite $PbCO_3$ (Ce).....	84
Figure III-34: Vue globale de la surface des éprouvettes à la chaux (ESC-V, ESPC-V, ESCC-V) et à la colle de peau (ESCo-V, ESPCo-V et ESCCo-V) après le test T9.	85
Figure III-35: Vue globale de la surface des éprouvettes à l'œuf (ESO-V, ESPO-V, ESCO-V) et à l'huile (ESH-V, ESPH-V et ESCH-V) après le test T9.	85
Figure III-37: Ecart total de couleur ($\Delta E^*_{v/r}$) des éprouvettes vieilles artificiellement (V), en référence aux éprouvettes témoin (T).	86
Figure III-38: Diffractogramme des éprouvettes ESCC-V (en gris) et ESCC-T (en noir) dans l'intervalle $[15-31]^\circ 2\theta$. Pics de la portlandite (*), de la brucite (#), de la calcite (C), de $MgPb(CO_3)_2$ (α), de l'hydrocérusite (HC) et de la plumbonacrite (P).....	87
Figure III-39: Diffractogramme de l'éprouvette ESPH-V dans l'intervalle $[5-40]^\circ 2\theta$, montrant la présence de plumbonacrite (P), d'hydrocérusite (H) et de lanarkite (L); (*) pics attribués à des composés organiques du plomb (acétates.....)	88
Figure III-40: (a) Schéma du dispositif de vieillissement artificiel sous irradiation UV/Visible et à humidité relative stabilisée. (b) Spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure (Philips, $P=200W$, données constructeur).	90
Figure III-41: Vue à la loupe binoculaire de la couche picturale de l'éprouvette E2. (a) Massicot, obscurcissement de la zone irradiée (au centre). (b) Litharge, obscurcissement localisé dans les dépressions de la couche picturale. Grandissements $\times 20$ et $\times 47$ respectivement.	91
Figure III-42: (a) Représentation schématique de l'éprouvette E3. (b) Variations de la température (en gris) et de l'humidité relative (en noir) dans l'enceinte durant les 800 heures du test.	91
Figure III-43: Photographie de l'éprouvette E3 après le test sous lampe UV/Visible, montrant l'obscurcissement des zones irradiées peintes avec du Massicot (Ma) ou de la Litharge (Li), ainsi que le brunissement de la peinture au Blanc de Plomb (BdP). Aucune décoloration n'est visible à l'œil nu sur la peinture au Minium (Mi).....	92
Figure III-44 : Diffractogramme de la surface décolorée du blanc de plomb, montrant la formation de massicot (M), de litharge (L) et de calcite (C).	92
Figure III-45: Diffractogramme obtenu en surface de l'éprouvette E3 (Litharge Laverdure) dans la zone irradiée (en noir) et la zone cachée (en gris). Pics du massicot (Ma), de la litharge (Li), de la portlandite $Ca(OH)_2$ (P) et de la calcite (Ca).	93
Figure III-46: Diffractogramme obtenu en surface de l'éprouvette E3 (Massicot Laverdure) dans la zone irradiée (en noir) et la zone cachée (en gris). Pics du massicot (Ma), de la litharge (Li), de la portlandite $Ca(OH)_2$ (P) et de la calcite (Ca).	93
Figure III-47: Spectres d'émission de rayons X du jaune d'œuf en poudre de la marque « Sennelier » (a) et de la colle de peau animale en poudre de la marque « Couleurs du quai Voltaire » (b). La présence des pics du rhodium (Rh) est un artefact instrumental.....	95
Figure IV-1: (a) Vue générale de deux des murs peints expérimentaux construits sous abri ouvert en 1977 pour le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH, Champs-sur-Marne). (b) Vue des murs référencés 1.4 et 2.1. ©LRMH 1998.....	100
Figure IV-2: Cartographie des altérations chromatiques du Minium relevées sur le mur 1.1 en Octobre 2003; lieu de prélèvement (●) et référence des échantillons.....	102
Figure IV-3: Cartographie des altérations chromatiques du Minium relevées sur le mur 1.3 en Octobre 2003, lieu de prélèvement (●) et référence des échantillons.....	103
Figure IV-4: Vue générale de la surface de l'échantillon 21LCF.	104

Figure IV-5: Vues à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon 21LCF. (a) Zone ne présentant pas de proéminences. (b) Zone présentant des reliefs dus aux coups de pinceau. (c) Zone de couleur rose-orangé. Grandissements d'origine : x40, x20 et x20 respectivement.	104
Figure IV-6: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 21LCF dans l'intervalle angulaire $[10-38]^{\circ}2\theta$, montrant la présence de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G), de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P) et de minium Pb_3O_4 (Mi).	105
Figure IV-7: Observation en microscopie optique de la stratigraphie de l'échantillon 21LCF (x 200).	105
Figure IV-8: Spectres de diffusion Raman caractéristiques de l'échantillon 21LCF : (a) Couche inférieure orangée composée de cristaux de minium Pb_3O_4 [$\lambda=647,1$ nm ; $G=x50$; $P=2$ mW ; $t=60$ sec., 4 acq.]. (b) Couche d'altération brun-rouge constituée de minium Pb_3O_4 (en rouge) et de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (en noir) [$\lambda=647,1$ nm ; $G=200$; $P=0,2$ mW ; $t=300$ sec., 4 acq.].	106
Figure IV-9: Spectre de diffusion Raman obtenu dans la couche incolore superficielle de l'échantillon 21LCF, montrant les pics principaux du gypse (en vert) et de la calcite (en noir). $\lambda=647,1$ nm ; $G=200$; $P=2$ mW ; $t=60$ sec., 4 acq.	106
Figure IV-10: Vues en microscopie à balayage (électrons rétrodiffusés) de la stratigraphie de l'échantillon 21LCF. (a) Grains constituant la couche de couleur orangée (x3700). (b) Partie supérieure de la couche d'altération (x4500); (c) Détail des grains formant la couche d'altération brune (x8000).	107
Figure IV-11: Vues au MET de grains prélevés dans la couche d'altération brun-rouge de l'échantillon 21LCF (dépôt-goutte). Grandissement d'origine x40000 (a) et x50000 (b).	107
Figure IV-12: Images d'électrons transmis obtenus près de la surface de la couche picturale de l'échantillon 21LCF préparé par amincissement ionique (PIPS). Grandissements d'origine : x300k (a) et x800k (b).	108
Figure IV-13: Vues au microscope électronique en transmission d'un spécimen prélevé par FIB dans la couche inférieure rouge-orangée de l'échantillon 21LCF. Grandissements d'origine: x5000 (a), x25000 (b).	108
Figure IV-14: Vues au microscope électronique en transmission d'un spécimen prélevé par FIB dans la couche d'altération brune de l'échantillon 21LCF. Grandissements d'origine: x20000 (a) ; x50000 (b).	109
Figure IV-15: (a) Localisation du prélèvement 11F01. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon. Grandissement d'origine x40.	111
Figure IV-16: Spectre Raman obtenu en surface de l'échantillon 11F01 (couche superficielle blanche), comportant les pics principaux de l'anglésite PbSO_4 (979 cm^{-1}), du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1008 cm^{-1}) et de la cérusite PbCO_3 (1054 cm^{-1}). $\lambda=514\text{nm}$, $P=2\text{mW}$, $G=x200$, $t=20$ sec. x 4acc.	111
Figure IV-17: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 11F01 (x200).	112
Figure IV-18 : Observations en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) de la coupe transversale de l'échantillon 11F01. (a) Grains plombifères constituant la couche d'altération, x3000 ; (b) x13000 ; (c) couche supérieure, x3000.	112
Figure IV-19: (a) Localisation du prélèvements 11F02. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu approximatif de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine: x40.	113
Figure IV-20: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11F02 dans l'intervalle angulaire $[18-38]^{\circ}2\theta$. Pics du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G), de l'anglésite PbSO_4 (A), du minium Pb_3O_4 (M) et de la cérusite PbCO_3 (C).	113
Figure IV-21: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 11F02 et définition de la zone cartographiée par micro-spectrométrie Raman (b) Cartographies de répartition de Pb_3O_4 , PbCO_3 et CaCO_3^*	113
Figure IV-22: Vue au MEB (électrons rétrodiffusés, x2500) de la zone supérieure de la coupe.	114
Figure IV-23: Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique au sein de la coupe transversale de l'échantillon 11F02 ($150\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$). Pas latéral : 1 μm . La clarté est proportionnelle à l'intensité du pic d'émission de rayons X caractéristique de chaque élément.	114
Figure IV-24: (a) Localisation du prélèvement 13F07. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon (x25).	115
Figure IV-25 : Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13F07. Pics de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P), de l'anglésite PbSO_4 (A), du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G) et du minium Pb_3O_4 (M). *Position des pics les plus intenses de la cérusite PbCO_3	115
Figure IV-26: Spectre Raman obtenu en surface de l'échantillon 13F07 (couche superficielle blanche), comportant les pics de l'anglésite PbSO_4 (978 cm^{-1}), du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 cm^{-1}) et de la cérusite PbCO_3 (1054 cm^{-1}). $\lambda=514\text{cm}^{-1}$, $P=2\text{mW}$, 20 sec. x 4acc., $G=x500$	115
Figure IV-27: Vue en microscopie électronique à balayage de la partie supérieure de la coupe 13F07. (a) couche superficielle (anglésite/cérusite) et grain de plattnérite, x4000. (b) Détail d'un grain de pigment partiellement altéré, x7000. (c) Grain de minium de grandes dimensions (15 μm) présentant une morphologie « sphérolitique » caractéristique.	116
Figure IV-28: (a) Vue à la loupe binoculaire (x25) de la surface de l'échantillon 13F08 et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). (b) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon dans l'intervalle $[10-32]^{\circ}2\theta$, montrant la présence de gypse (G), de minium Pb_3O_4 (M), d'anglésite PbSO_4 (A) et de cérusite PbCO_3 (C).	116
Figure IV-29: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 13F08 (x200). (b) Vue en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) de la couche supérieure, constituée de trois phases caractéristiques (1 : gypse ; 2 : anglésite/cérusite ; 3 : minium).	117

Figure IV-30: Spectres Raman obtenus dans les zones 1 (gypse), 2 (anglésite, cérusite et minium) et 3 (minium et cérusite). Les astérisques désignent les pics attribués à la résine d'enrobage. $\lambda=514$ nm, P= 1 mW, 20 sec., 4 acc., x500.	117
Figure IV-31: (a) Localisation du prélèvement 11LCF03. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x27.	119
Figure IV-32: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11LCF03 dans l'intervalle angulaire $[10-50]^\circ 2\theta$. Pics de la plattnérite β -PbO ₂ (P) du gypse CaSO ₄ .2H ₂ O (G) et de la scrutinyte α -PbO ₂ (S).	119
Figure IV-33: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe 11LCF03 (x500). (b) Vue en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) des grains constituant la couche d'altération de couleur brun-noir (x16000).	119
Figure IV-34: Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique au sein de la coupe transversale de l'échantillon 11LCF03 (120 μ m x 80 μ m). Pas latéral: 1 μ m.	120
Figure IV-35: (a) Localisation du prélèvement 11LCF04. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x27.	120
Figure IV-36 : Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11LCF04 dans l'intervalle angulaire $[18-32]^\circ 2\theta$, montrant la présence de gypse CaSO ₄ .2H ₂ O (G), de cérusite PbCO ₃ (C), d'anglésite PbSO ₄ (A) et de minium Pb ₃ O ₄ (M).	120
Figure IV-37: (a) Vue en microscopie photonique de la zone de 11LCF04 cartographiée par spectrométrie Raman. Cartographies (12 x 24 points) de la zone caractéristique. (b) minium Pb ₃ O ₄ ; (c) cérusite PbCO ₃ ; (d) anglésite PbSO ₄ ; (e) calcite CaCO ₃ . (f) Vue en microscopie électronique à balayage de la même zone (électrons rétrodiffusés, x 950).	121
Figure IV-38: Vue en microscopie électronique à balayage de la coupe 11LCF04. (a) Cristaux de cérusite (électrons rétrodiffusés, x 8000). (b) Grain de minium partiellement altéré (électrons rétrodiffusés, x 3700).	121
Figure IV-39: (a) Localisation du prélèvement 13LCF09. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x27.	122
Figure IV-40: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13LCF09 dans l'intervalle $[10-50]^\circ 2\theta$, montrant la présence majoritaire de plattnérite β -PbO ₂ (P), de gypse CaSO ₄ .2H ₂ O (G) et des traces possibles de scrutinyte α -PbO ₂ (S).	122
Figure IV-41: Vues en microscopie photonique de la coupe transversale de 13LCF09. (a) x200. (b) x500.	122
Figure IV-42: Diffractogramme de la couche picturale de l'échantillon 13LCF09 obtenu en mode "focalisé", montrant la présence de calcite CaCO ₃ (C), de plattnérite β -PbO ₂ (P) et de minium Pb ₃ O ₄ (M).	123
Figure IV-43: Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique au sein de la coupe transversale de l'échantillon 13LCF09 (100 μ m x 80 μ m). Pas latéral : 1 μ m.	123
Figure IV-44: Images d'électrons rétrodiffusés de la section transversale de 13LCF09. (a) Ensemble de la stratigraphie, x950. (b) Détail (x6500) d'un amas de grains plombifères constitué de cristaux de plattnérite (1) englobant un grain de minium (2) et environné de cristaux de gypse (3).	124
Figure IV-45: (a) Localisation du prélèvement 13LCF010. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu approximatif de la coupe transversale. Grandissement d'origine : x27.	124
Figure IV-46: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13LCF010, montrant la présence de gypse CaSO ₄ .2H ₂ O (G), de cérusite PbCO ₃ (C), d'anglésite PbSO ₄ (A) et de minium Pb ₃ O ₄ (M).	124
Figure IV-47: Cartographies Raman d'une zone supérieure de la coupe transversale de l'échantillon 13LCF010. (a) Vue en microscopie photonique de la zone cartographiée. Répartition du minium Pb ₃ O ₄ (b), de la cérusite PbCO ₃ (c) et de l'anglésite PbSO ₄ (d). Pas latéral : 2 μ m.	125
Figure IV-48: (a) Spectre Raman obtenu dans la partie inférieure incolore de la couche picturale de l'échantillon 13LCF010. Pics de la cérusite PbCO ₃ (en vert) et de la calcite CaCO ₃ (en noir). (b) Cartographie Raman de répartition de la cérusite PbCO ₃ (pas latéral: 2 μ m).	125
Figure IV-49: Vue en microscopie électronique à balayage de la coupe 13LCF010. (a) Zone cartographiée par micro-spectrométrie Raman (x 950). (b) Détail de la couche supérieure, montrant un grain de pigment inclus dans la couche d'altération (x 3000).	126
Figure IV-50: (a) Localisation du prélèvement 11DF05. (b) Vue à la loupe binoculaire (x40) de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée).	127
Figure IV-51: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11DF05 dans l'intervalle angulaire $[10-40]^\circ 2\theta$, montrant la présence de plattnérite β -PbO ₂ (P), de gypse CaSO ₄ .2H ₂ O (G), d'anglésite PbSO ₄ (A), de minium Pb ₃ O ₄ (M) et de traces possibles de scrutinyte α -PbO ₂ (S) et de cérusite PbCO ₃ (C).	127
Figure IV-52: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 11DF05 (x200).	127
Figure IV-53: Vues au MEB de la coupe 11DF05. (a) Zone supérieure (x10000): couche superficielle d'anglésite PbSO ₄ et/ou de cérusite PbCO ₃ (1), des grains de plattnérite β -PbO ₂ (2) et des cristaux de gypse CaSO ₄ .2H ₂ O (3). (b) Détail des grains de plattnérite (x15000).	128
Figure IV-54: (a) Localisation du prélèvement 11DF06. (b) Vue à la loupe binoculaire (x40) de la surface externe de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). (c) Surface interne de l'échantillon.	128

Figure IV-55: (a) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11DF06 montrant la présence majoritaire d'anglésite PbSO_4 (A) et de minium Pb_3O_4 (M). (b) Diffractogramme obtenu en mode « focalisé » sur la coupe transversale, montrant les pics de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P) et de la calcite CaCO_3 (C). Position des pics les plus intenses de la scrutinyite $\alpha\text{-PbO}_2$ (S).	128
Figure IV-56: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 11DF06. Grandissement d'origine: x200). Images d'électrons rétrodiffusés de la couche superficielle (b, x2700) et de l'un des grains constituant la couche inférieure brune (c, x 9500).	129
Figure IV-57 : Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique dans la couche picturale de l'échantillon 11DF06 (160 μm x 130 μm). Pas latéral : 1 μm	129
Figure IV-58: (a) Localisation du prélèvement 13DF011. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x40.	130
Figure IV-59: (a) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13DF011, montrant la présence majoritaire d'anglésite (A), de gypse (G), de plattnérite (P) et de cérusite (C). (b) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 13DF011. (1) enduit calcique ; (2) couche rouge ; (3) couche d'altération noire ; (4) couche d'altération incolore.	130
Figure IV-60: Vue en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) des constituants des couches d'altération de l'échantillon 11DF011. (a) Couche noire, x14000. (b) Couche incolore, x12000.	131
Figure IV-61: (a) Localisation du prélèvement 11DF012. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x40.	131
Figure IV-62 : Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11DF012 dans l'intervalle $[15-50]^\circ 2\theta$, montrant la présence majoritaire de minium Pb_3O_4 (M), de cérusite PbCO_3 (C) et de calcite CaCO_3 (Ca). Les positions des pics du quartz SiO_2 (Q) et du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G) sont également indiquées.	131
Figure IV-63: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 11DF012 (x200) et définition de la zone cartographiée par micro-spectrométrie Raman et microsonde électronique (50 μm x 30 μm).	132
Figure IV-64: Spectres Raman obtenus dans la coupe transversale de l'échantillon 13DF012. (a) Couche inférieure rouge ($\lambda=514$ nm, P= 2mW, 10 sec., 4 acc., x500) (b) Spectre obtenu à l'interface entre la couche supérieure blanche et la résine d'enrobage ($\lambda=514$ nm, P=1mW, 20 sec., 4 acc., x500). (c) Spectre caractéristique de la couche supérieure blanche (514 nm, P= 2mW, 10 sec., 4 acc., x500). Echelle verticale arbitraire.	132
Figure IV-65: Cartographies Raman de répartition du minium Pb_3O_4 (a), de la cérusite PbCO_3 (b), de l'anglésite PbSO_4 (c) et de la calcite CaCO_3 (d) dans la couche picturale de l'échantillon 13DF012. $\lambda=514$ cm^{-1} , P= 1 mW, 30 sec., 4 acc., x500.	133
Figure IV-66: Cartographies atomiques du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique dans la coupe transversale de l'échantillon 13DF012 par microsonde électronique (50 μm x 30 μm). Pas latéral : 1 μm	133
Figure IV-67 : (a) Vue en microscopie électronique à balayage de la partie supérieure de la stratigraphie de 13DF012 (électrons rétrodiffusés, x2300). (b) Détail d'un grain de minium Pb_3O_4 inclus dans la phase d'altération PbCO_3 / PbSO_4 (électrons rétrodiffusés, x7500).	133
Figure IV-68: (a) Localisation du prélèvement 13LCS013. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (x25). (c) Vue de la surface interne (x25).	135
Figure IV-69: (a) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13LCS013, montrant la présence majoritaire de l'anglésite PbSO_4 (A) et du minium Pb_3O_4 (M). (b) Diffractogramme de la coupe transversale de 13LCS013. Pics de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P), du minium Pb_3O_4 (M) et de l'anglésite PbSO_4 (A).	135
Figure IV-70: (a) Vue en microscopie optique de la coupe transversale de l'échantillon 13LCS013 (x200). (b) Vue en microscopie électronique à balayage de la même zone (électrons rétrodiffusés, x500).	136
Figure IV-71: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 13LCS013 et cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues dans la même zone (200 μm x 160 μm).	136
Figure IV-72: (a) Localisation du prélèvement 13LCS014. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface externe de l'échantillon (grandissement d'origine : x25) et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). (c) Vue à la loupe binoculaire de la surface interne de l'échantillon 13LCS014 (x25).	137
Figure IV-73: (a) Diffractogramme obtenu dans l'intervalle $[10-40]^\circ 2\theta$ en surface de l'échantillon 13LCS014, montrant la présence majoritaire de minium Pb_3O_4 (M) et d'anglésite PbSO_4 (A), ainsi que de faibles quantités de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G). (b) Diffractogramme obtenu au verso de l'échantillon 13LCS014 dans l'intervalle $[10-40]^\circ 2\theta$. Pics de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P) et du minium Pb_3O_4 (M).	137
Figure IV-74: (1) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 13LCS014 (x200). (2) Succession stratigraphique.	137
Figure IV-75: Vue en microscopie photonique de la zone de l'échantillon 13LCS014 cartographiée par microsonde électronique. Cartographies du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium (250 μm x 250 μm). Cartographies Raman (3x49 points) de l'anglésite PbSO_4 et du minium Pb_3O_4	138
Figure IV-76: (a) Micro-photographie de l'extrémité supérieure gauche de la coupe stratigraphique de l'échantillon 13LCS014. (b) Image d'électrons rétrodiffusés de la même zone (grandissement d'origine : x1000). (c) Détail de la couche superficielle d'anglésite contenant des grains de Pb_3O_4 (grandissement d'origine x7500).	139

Figure IV-77: (a) Evolution de l'émission globale de dioxyde de soufre en France métropolitaine durant la période 1990-2003, en tonnes équivalent acide. (b) Evolution de la concentration moyenne en SO_2 mesurée sur 23 sites en Ile de France au cours de l'année 2000. (c) Solubilité du SO_2 gazeux dans l'eau en fonction de la température calculée d'après la loi de Van't Hoff.....	141
Figure IV-78: (a) Evolution de la concentration globale en dioxyde de carbone dans l'atmosphère entre 1977 et 1997 (Source : Université d'East Anglia, Etats-Unis, 1999). (b) Solubilité totale du dioxyde de carbone dans l'eau (constante de Henry) en fonction de la température, calculée d'après la loi de Van't Hoff. (c) Proportions relatives des différentes espèces en solution en fonction du pH à 298K.....	142
Figure IV-79: Vues en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) de grains de minium partiellement altérés correspondant à deux structures caractéristiques. Echantillons 13FO8 (a) et 14LCS014 (b).	144
Figure IV-80: Représentation schématique du processus hypothétique de transformation d'un grain d'hydrocérusite au cours de la synthèse du Minium. Phases cristallines: hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (HC), litharge $\alpha\text{-PbO}$ (Li), minium Pb_3O_4 et massicot $\beta\text{-PbO}$ (Ma).	144
Figure IV-81: Représentation schématique de l'altération de grains de Minium en milieu humide sulfaté. (a) Mouillage des grains de pigment synthétisés à température excessive par une solution diluée d'acide sulfurique. (b) Structure des grains après sulfatation du massicot présent en périphérie. (c) Image d'électrons rétrodiffusés (échantillon 11DF06, couche supérieure).	145
Figure IV-82: Représentation schématique de l'altération d'un grain de Minium de grandes dimensions, composé au centre de litharge (Li) et en périphérie de minium Pb_3O_4 (Mi). (a) Structure initiale du grain. (b) Structure du grain après dissolution de la litharge. (c) Structure finale après re-précipitation de $\text{Pb}(\text{II})$ sous forme de cérusite PbCO_3 . (d) Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) d'un grain de minium altéré environné de cérusite (échantillon 11LCF04).	146
Figure IV-83: Représentation schématique des différentes stratigraphies caractéristiques observées dans les échantillons contenant de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$. (a) 13LCF09, 13DF011; (b) 11LCF03, 11DF05; (c) 11F01, 11F07; (d) 11DF06, 13LCS013, 13LCS014.....	146
Figure IV-84: Vues en microscopies photonique et électronique (électrons rétrodiffusés) de la stratigraphie de l'échantillon 13LCF09.....	147
Figure IV-85: Vue au MEB d'un grain constitué de cristaux de plattnérite présentant la morphologie du fantôme d'un grain de Minium (échantillon 11F01, électrons rétrodiffusés, x9000).	148
Figure IV-86: (a) Effet des craquelures sur la distribution du gypse en surface de la couche picturale (mur 1.1, technique LCF). (b) Hétérogénéité de la couche superficielle d'anglésite à proximité du lieu de prélèvement de l'échantillon 13F07.....	150
Figure IV-87: Vues au microscope électronique à balayage (électrons secondaires) de micro-organismes présents à la surface de l'échantillon 21LCF. (a) x4500. (b) x8000.	151
Figure IV-88: Lieu de prélèvement des échantillons sur un des piliers du Pavillon de la favorite arabe de Moulay Ismail.	152
Figure IV-89: Vues à la loupe binoculaire de la surface extérieure de l'échantillon M1 à différents instants de la montée en température.	152
Figure IV-90: (a) Vue à la loupe binoculaire de la surface extérieure de l'échantillon M2 (grandissement d'origine : x25). (b) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon (1), comparé au diffractogramme de référence de l'anglésite (2).	153
Figure IV-91: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon M2. (a) Vue d'ensemble de la stratigraphie (x50). Le cadre indique la zone approximative analysée par diffraction de rayons X en mode focalisé. (b) Détail (x200).	153
Figure IV-92: Diffractogramme d'une couche colorée obtenu en mode focalisé (1), comparé au diffractogramme de référence du minium Pb_3O_4 (2) ; $\text{H}(\text{hkl})$: pics de l'hydrocérusite.	154
Figure IV-93: Cartographies élémentaires (plomb, soufre, calcium et oxygène) obtenues par microsonde électronique dans la section transversale de l'échantillon M2 (350 μm x 900 μm). Pas latéral: 1 μm	154
Figure IV-94: Vue en microscopie photonique de la partie supérieure de la coupe M2, et zones analysées en micro-spectrométrie Raman. (a) Spectre de l'un des grains de couleur rouge sombre, présentant les pics caractéristiques du cinabre (HgS). (b) Spectre Raman obtenu dans la couche superficielle, montrant la présence d'anglésite PbSO_4 . $\lambda=514$ nm, $P=0,2\text{mW}$, 10 sec., 4 acc., x500.....	154
Figure IV-95: Spectres de diffusion Raman de certaines zones caractéristiques de la coupe transversale M2. (a) Grain orange, composé de massicot $\beta\text{-PbO}$ et de minium Pb_3O_4 . (b) Grain incolore d'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (c) Grain de couleur jaune-orangé, composé de minium Pb_3O_4 et de litharge $\alpha\text{-PbO}$. $\lambda=514$ nm, $P=0,2\text{mW}$, 10 sec., 4 acc., x500.	155
Figure IV-96: (a) Vue en microscopie photonique de grains d'hydrocérusite dans la coupe M2 (grandissement d'origine x500). (b) Vue au MEB de la même zone. (électrons rétrodiffusés, grandissement d'origine x450). (c) Détail de la périphérie du grain d'hydrocérusite (x4000).	155
Figure IV-97: Vue au microscope photonique (a) et au MEB (b) d'un grain d'hydrocérusite partiellement transformé en minium. Grandissements d'origine : x500 et x450 respectivement.	156

Figure IV-98: Vues en microscopie électronique à balayage de la coupe transversale de l'échantillon M2. (a) Couche superficielle d'anglésite. (b) et (c) Grains de Minium présentant deux structures caractéristiques. Grandissements d'origine : x2000, x3700, x7500 respectivement.	156
Figure V-1: (a) Vue en microscopie photonique (x50) d'une zone traitée par le Laser Nd:YAG du microspectromètre Raman. (b) Spectre Raman partiel obtenu en surface de la zone noire (P=1,25 mW, t=20 sec., 10 acc., x500). (c) Spectre Raman partiel obtenu en mode confocal dans une zone incolore (P=2,5 mW, t=20 sec., 10 acc., x500). (d) Spectre Raman partiel obtenu dans une zone rouge-orangée (P=1,25 mW, t=20 sec., 10 acc., x500).....	162
Figure VI-1: Diffractogramme sur poudre du Minium de marque Laverdure. Pics du monoxyde de plomb orthorhombique (massicot, *) et du monoxyde quadratique (litharge, o). Le pic (101) de la litharge à $28,63^{\circ}2\theta$ est combiné au pic (220) de Pb_3O_4 à $28,65^{\circ}2\theta$	167
Figure VI-2: Spectre Raman du Minium de marque Laverdure. $\lambda=514$ nm, P=2 mW, T=5 sec., 4 acc., x500.....	167
Figure VI-3: Diffractogramme sur poudre du Massicot de marque Laverdure. Pics de Pb_3O_4 (Δ).....	168
Figure VI-4: Spectre Raman du Massicot de marque Laverdure. $\lambda=514$ mW, P=2 nm, T=5 sec., 4 acc., x200.	168
Figure VI-5: Diffractogramme sur poudre de la Litharge de marque Laverdure. Pics de la plumbonacrite (o), de l'oxyde de plomb orthorhombique ou massicot β -PbO (*) et de l'oxyde quadratique ou litharge α -PbO (Δ).....	169
Figure VI-6: Spectre Raman de la Litharge de marque Laverdure. $\lambda=514$ nm, P=5 mW, T=5 sec., 4 acc., x50.....	169
Figure VI-7: Diffractogramme sur poudre du Blanc de Plomb de marque Laverdure. Pics de la cérusite $PbCO_3$ (c).	170
Figure VI-8: Spectre Raman du Blanc de Plomb de marque Laverdure. $\lambda=514$ nm, P=10 mW, T=5 sec., 4 acc., x200.	170
Figure VI-9: Diffractogramme sur poudre du rouge de plomb de marque Merck (Red Lead(II,IV) oxide).	171
Figure VI-10: Spectre Raman du rouge de plomb de marque Merck (Red Lead(II,IV) oxide). $\lambda=514$ nm, P=2 mW, T=5 sec., 4 acc., x500.	171
Figure VI-11: Diffractogramme sur poudre du dioxyde de plomb de marque Merck (Lead(IV) dioxide).	172
Figure VI-12: Spectre Raman du dioxyde de plomb de marque Merck (Lead(IV) dioxide). $\lambda=514$ nm, P=0,2 mW, T=300 sec., 4 acc., x500.....	172
Figure VI-13: Diffractogramme sur poudre de l'oxyde rouge de plomb divalent de marque Merck (Red Lead(II) Oxide). Pics de la plumbonacrite (o), de l'oxyde de plomb orthorhombique ou massicot β -PbO (*) et de l'oxyde quadratique ou litharge α -PbO (Δ).....	173
Figure VI-14: Spectre Raman de l'oxyde rouge de plomb divalent de marque Merck (Red Lead(II) Oxide). $\lambda=514$ nm, P=2 mW, T=5 sec., 4 acc., x500.	173
Figure VI-15: Diffractogramme sur poudre de la plattnérite cuite à $410^{\circ}C$ pendant 4 heures, montrant les pics du composé $Pb_2O_{3,333}$	174
Figure VI-16: Spectre Raman du composé $Pb_2O_{3,333}$. $\lambda=514$ nm, P=0,5 mW, T=200 sec., 4 acc., x200.	174
Figure VI-17: Diffractogramme sur poudre de la plattnérite cuite à $410^{\circ}C$ pendant 6 heures, puis à $459^{\circ}C$ pendant 6 heures, montrant les pics du minium Pb_3O_4	175
Figure VI-18: Spectre Raman du minium Pb_3O_4 pur. $\lambda=514$ nm, P=2 mW, T=20 sec., 4 acc., x500.....	175
Figure VI-19: Diffractogramme sur poudre de la plattnérite cuite à $616^{\circ}C$ pendant 10 heures, montrant l'ensemble des pics du massicot (β -PbO).....	176
Figure VI-20: Spectre Raman de la plattnérite cuite à $616^{\circ}C$ pendant 10 heures (massicot pur). $\lambda=514$ nm P=5 mW, T=5 sec., 4 acc., x200.	176
Figure VI-21: Diffractogramme sur poudre de l'anglésite minérale	177
Figure VI-22: Spectre Raman de l'anglésite minérale. $\lambda=514$ nm, P=5 mW, T=60 sec., 4 acc., x200.....	177

Index des tableaux

Tableau I-1: Valeurs des paramètres de la maille de Pb_3O_4 , d'après divers auteurs (*cités par Faivre et al., 1963).....	24
Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques des deux polymorphes α - et β - PbO (d'après Boden, 1998).	26
Tableau II-1: Méthodes d'observation et d'analyse employées pour caractériser les micro-prélèvements de matière picturale.....	36
Tableau II-2: Evaluation de la reproductibilité des analyses par DRX sur poudre par calcul des coefficients de corrélation des pics du massicot présent dans un mélange Pb_3O_4 98% + β - PbO 2% analysé trois fois consécutives.	42
Tableau II-3: Rendement de rétro-diffusion des électrons de quelques composés inorganiques du plomb (basé sur Love et al., 1978).....	50
Tableau II-4: Composition approximative des produits de référence employés au cours des tests chimiques, calculées sur la base de calculs d'aires de pics de diffraction. N : nombre de pics intégrés, correspondant à l'intensité théorique cumulée (ΣI_p^c); r = fraction massique calculée (ϵ : quantité trop faible pour être calculée).....	55
Tableau II-5: Condition d'acquisition des spectres et position des principaux pics de diffusion Raman des composés plombifères de référence: P : puissance sur l'échantillon ; t : temps d'acquisition ; G : grandissement de l'objectif ; ν_i : fréquences de diffusion Raman (intensité relative : - : faible, + : forte).	56
Tableau III-1: Caractéristiques chimiques (concentration en acide acétique, pH) des solutions utilisées pour le test T3.	65
Tableau III-2: Position ($^{\circ}2\theta$), famille de plans réticulaires (hkl) et intensité relative théorique (I_{th}) des pics de diffraction du minium Pb_3O_4 et de la plattnérite β - PbO_2 sélectionnés pour les interprétations semi-quantitatives des diffractogrammes des échantillons T3-1 à T3-5.....	66
Tableau III-3: Caractéristiques chimiques (concentration en acide sulfurique, pH) des solutions utilisées dans le test T4.	67
Tableau III-4: Position ($^{\circ}2\theta$), famille de plans cristallins (hkl) et intensité théorique de diffraction (I_{th}) des pics de référence de Pb_3O_4 , $PbSO_4$, β - PbO_2 et β - PbO utilisés pour estimer la concentration de ces composés dans les mélanges T4-1 à T4-5.	68
Tableau III-5: Composition et référence des échantillons utilisés pour le test T5.....	69
Tableau III-6: Composition et référence des produits utilisés lors du test T6.....	74
Tableau III-7: Composition et référence des échantillons utilisés au cours du test T7.	76
Tableau III-8: Références et caractéristiques techniques des éprouvettes peintes sur enduit sec utilisées au cours du test de vieillissement artificiel en enceinte climatique (T9).....	82
Tableau III-9: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées à la chaux après le test de vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).	87
Tableau III-10: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées à l'huile après vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).	88
Tableau III-11: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées en détrempe à l'œuf après vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).	89
Tableau III-12: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées en détrempe à la colle animale après vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).	89
Tableau IV-1: Référence, lieu de prélèvement et couleur superficielle des échantillons lors de la campagne d'Octobre 2003.....	101
Tableau IV-2: Bilan des espèces présentes dans les échantillons prélevés sur les peintures murales du CSTB en Octobre 2003, d'après l'ensemble des analyses.....	140
Tableau VI-1: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium- Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE $L^*a^*b^*$ 1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Techniques à la chaux.	178
Tableau VI-2: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE $L^*a^*b^*$ 1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la vraie fresque.....	179
Tableau VI-3: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE $L^*a^*b^*$ 1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique à l'huile.....	179
Tableau VI-4: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE $L^*a^*b^*$ 1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe à la colle de peau animale.....	180
Tableau VI-5: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE $L^*a^*b^*$ 1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe au jaune d'œuf.....	181

Tableau VI-6: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Techniques à la chaux.....	182
Tableau VI-7: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la vraie fresque.....	183
Tableau VI-8: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Techniques à l'huile.	183
Tableau VI-9: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe à la colle de peau animale.....	184
Tableau VI-10: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe au jaune d'œuf.....	185
Tableau VI-11: Vieillissement artificiel sous irradiation UV/Visible d'éprouvettes peintes (test T10)- Relevé des mesures colorimétriques et des écarts chromatiques ΔL^* , Δa^* , Δb^* (espace CIE L*a*b*1976) à la surface de l'éprouvette E2 (avant irradiation; zone non irradiée pendant le test; zone irradiée).	186

Première Partie: Introduction

I.1. OCCURRENCES ET ALTERATIONS CHROMATIQUES DU MINIMUM	18
I.2. TERMINOLOGIE- METHODES DE PREPARATION DU MINIMUM	21
I.3. COMPOSITION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU MINIMUM	23
I.3.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE Pb_3O_4	24
I.3.1.1. Cristallographie	24
I.3.1.2. Solubilité	25
I.3.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MONOXYDES DE PLOMB	26
I.3.2.1. Cristallographie	26
I.3.2.2. Transformations	27
I.4. COMPOSES INORGANQUES DU PLOMB	28
I.4.1. LE SYSTÈME PLOMB-OXYGÈNE.....	28
I.4.2. COMPOSES CARBONATES DU PLOMB	30
I.4.3. LE PLOMB EN MILIEU SULFATE	30
I.5. PROPRIETES PHOTO-ELECTROCHIMIQUES : LE MODELE DE PAVLOV	30
I.6. LA PEINTURE MURALE : TECHNIQUES, PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, DEGRADATIONS	31
I.6.1. LES TECHNIQUES DE LA PEINTURE MURALE	31
I.6.2. LA CONSERVATION DES PEINTURES MURALES	33
I.7. CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE	34

I.1. Occurrences et altérations chromatiques du minium

Le Minium* (ou rouge de plomb) est considéré par les historiens de l'Art comme l'un des premiers pigments artificiels (Fitzhugh, 1985). La première utilisation connue du minium comme pigment pictural date de l'époque romaine. En 1996, des analyses effectuées par Varone *et al.* ont confirmé que du Minium a été employé à Pompéi avant le séisme de l'an 79, notamment pour la réalisation de décorations murales de la « casa Amanti ». La caractérisation de certains échantillons par diffraction de rayons X a montré que le pigment s'est partiellement transformé en cérusite (carbonate de plomb, de couleur blanche). Concernant ces mêmes échantillons, il apparaît que la couche picturale contenant le Minium est couverte par une fine couche brunâtre qui n'a pu être caractérisée (Bearat, 1995).

En Asie, de nombreuses sources bibliographiques témoignent de l'usage courant du Minium comme pigment sur différents supports. Les temples-grottes de Yungang (Chine), construites à la fin du V^{ème} siècle ap. JC, ont été décorés de sculptures polychromes dans lesquelles on retrouve le Minium, employé originellement et à l'occasion de repeints ou de restaurations (Piqué, 1993). Les analyses de prélèvements ont montré la transformation du Minium en plattnérite (β -PbO₂), à l'origine du noircissement de la couche picturale. En Thaïlande (temple de Noi, XIX^{ème} siècle), des peintures bouddhistes ont subi le même dommage, comme l'a montré Prasartset en 1996. Les observations en microscopie photonique ainsi que les analyses par diffraction de rayons X ont révélé l'altération du Minium en plattnérite.

L'usage fréquent du plomb en Asie Centrale, sous forme métallique ou de composés colorés, a permis la sériation de nombreuses œuvres par le biais d'analyses isotopiques (Brill *et al.*, 1993). A cette occasion, des échantillons provenant de peintures murales chinoises datant de la dynastie Wei occidentale (535-557 ap. JC) ont été caractérisés. Dans plusieurs cas, du Minium partiellement ou intégralement transformé en plattnérite a été détecté. Un des auteurs de cette étude affirme cependant que la plattnérite a été employée dans ce cas en tant que pigment naturel de couleur noire[†].

Le Minium a été fréquemment employé en mélange avec des couleurs rouges d'origine naturelle. Cam *et al.* (2000) rapportent l'utilisation d'un mélange de Minium et d'hématite[‡] pour la réalisation de statues polychromes chinoises antiques (dynasties Song, 960-1279 ap. JC). Les auteurs émettent l'hypothèse du brunissement du Minium sous l'effet de la lumière, qui aurait justifié la restauration ultérieure de la couche picturale durant la dynastie Ming (1368-1644). Un mélange similaire a été détecté sur des peintures murales décorant les églises éthiopiennes de Lalibella, taillées dans la roche, datant du XII^{ème} siècle et classés au Patrimoine Mondial de l'Unesco (Domenech-Carbó *et al.*, 2000b).

* Dans tout le mémoire de thèse, le terme de "Minium" (avec majuscule) désigne le pigment (rouge de plomb), sans préjuger de la composition chimique; "minium" (sans majuscule) désigne le composé minéral Pb₃O₄. De même, les termes de "Litharge" et de "Massicot" se réfèrent aux produits manufacturés, par opposition à la "litharge" et au "massicot" qui désignent, respectivement, les composés α -PbO et β -PbO.

† C. Felker-Dennis, communication privée, mai 2004.

‡ L'hématite Fe₂O₃ (de couleur noire à l'état de monocristal, rouge sous forme de poudre finement divisée) est rapidement hydraté à l'air, formant la goéthite (FeOOH) dont la couleur varie du jaune au brun rouge en fonction des caractéristiques physiques telles que la granulométrie ou la morphologie des grains (A. Baronnet, communication privée, décembre 2004).

Les peintures, réalisées à la détrempe, n'ont apparemment pas subi d'altération, si on se réfère aux analyses par diffraction de rayons X et aux observations en microscopie photonique. Perez-Alonzo *et al.* (2004) reportent également l'utilisation du mélange Minium/ocre rouge dans les décors de la voûte de l'église Santa Maria de Hermo (Espagne, XVI^{ème}-XVII^{ème} siècles).

L'utilisation des pigments au plomb en mélange avec des produits soufrés, en particulier le cinabre HgS ou l'orpiment As₂S₃, était déconseillée dès le Moyen-Age (Mappae Clavicula, in: Smith & Hawthorne 1974). L'incompatibilité serait liée à la formation de sulfure de plomb (galène, de couleur noire), à l'origine de l'altération chromatique des peintures. La réalité, cependant, dément souvent cette affirmation. A titre d'exemple, un mélange de Minium et d'orpiment a été identifié sur une enluminure de manuscrit Perse datant du XVI^{ème} siècle, conservée aux Archives d'Etat à Milan (Bruni *et al.*, 2001). Les enluminures, présentant un état général de conservation exceptionnel, n'ont pas subi de décoloration. Par ailleurs, des mélanges de Minium et de cinabre ont été fréquemment employés sur différents supports, sans que l'altération associée à la sulfuration du plomb soit observée. C'est le cas des peintures murales réalisées *a fresco* au couvent de la Pelegrina (Espagne, XIII^{ème} siècle), ainsi qu'à l'église de Basconcillos del Tozo (Espagne, XIV^{ème} siècle) (Edwards *et al.*, 1999). Aux XV^{ème} et XVI^{ème} siècles, on retrouve ce mélange sur d'autres supports, tels que des enluminures de manuscrits lombards (Bruni *et al.*, 1999), ou portugais (Von Bohlen *et al.*, 1997). Dans ces deux cas, aucune décoloration associée à l'affinité plomb/soufre n'a été mise en évidence.

D'une manière générale, il semble que le Minium utilisé en peinture murale soit relativement instable, quelque soit la technique picturale employée. Bollingtoft *et al.* (1993) rapportent l'usage de la détrempe à la colle pour l'application du Minium en peinture murale dans une église médiévale danoise. L'utilisation d'un liant organique, supposée garantir une meilleure conservation, n'a pas empêché le noircissement de la couche picturale causé par l'altération du Minium.

L'influence de la lumière sur le processus de dégradation du Minium est fréquemment évoquée. D'après Daniilia *et al.* (2000), la photo-sensibilité du pigment pourrait expliquer les décolorations de certaines peintures murales byzantines de l'église de Protaton (Mont Athos, Grèce, X^{ème} siècle). Les peintures, réalisées *a fresco* au XIII^{ème} siècle par l'iconographe Manuel Panselino, présentent des taches de noircissement dues à la transformation partielle du Minium en plattnérite (*figures I-1 et I-2*).

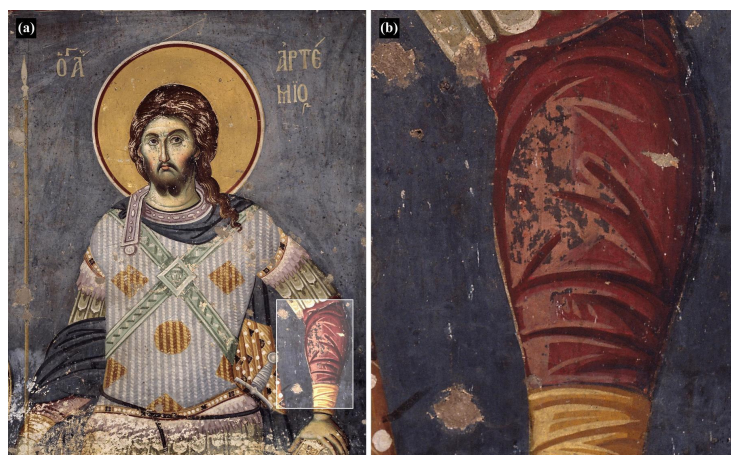


Figure I-1: (a) Représentation de Saint Artemius, peinture murale dans l'église de Protaton (Grèce, X^{ème} siècle). (b) Détail du bras gauche présentant des taches noires d'altération du Minium. ©Ormylia Art Diagnostic Center.

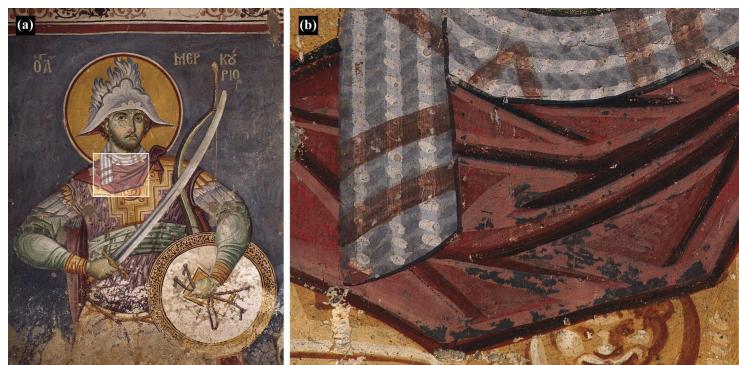


Figure I-2 : (a) Saint Mercure, peinture murale dans l'église de Protaton (Grèce, X^e siècle). (b) Détail de la cape présentant des taches noires d'altération du Minium. ©Ormylia Art Diagnostic Center.

Les résultats d'une étude sur différents types de Minium fabriqués au Japon au VIII^{ème} siècle semblent attester que la lumière joue un rôle déterminant dans la dégradation du Minium. Les pigments, conservés à l'abri de la lumière dans des sacs entreposés au Shōsō-In (Nara, Japon), ont été caractérisés par Yamasaki en 1959. Les analyses ont révélé des concentrations variables en Pb_3O_4 et en monoxyde PbO , en l'absence de tout autre composé. Les pigments bruts ainsi conservés n'ont pas subi de décoloration, contrairement aux peintures murales du temple de Hōryūji (fin du VII^{ème} siècle) où le Minium présente des décolorations brunes.

Des recherches ont été réalisées pour tenter de confirmer le rôle de la lumière dans les processus de décoloration du Minium. Ainsi, Hwang *et al.* (1993) ont testé les effets combinés d'une forte humidité relative* et d'une irradiation visible (30kLux, 500h, soit 15Mlux.h[†]) sur différentes préparations peintes. En particulier, du Minium appliqué en détrempe à la colle sur du papier a subi un brunissement qui serait lié à la formation de plattnérite, bien qu'aucune preuve formelle de cette transformation n'ait été établie.

Plus récemment, Saunders *et al.* (2002) ont évalué, du point de vue de la colorimétrie, les effets de la lumière et de l'humidité relative sur des peintures expérimentales réalisées avec différents types de Minium, en présence de liants organiques. D'une manière générale, la combinaison de fortes humidités relatives et d'un puissant éclaircissement (jusqu'à 52Mlux.h) a entraîné l'éclaircissement de la couche picturale, provoqué par l'apparition de carbonate basique de plomb (hydrocérusite, $2PbCO_3.Pb(OH)_2$). Par ailleurs, les échantillons contenant une forte proportion de litharge résiduelle subissent dans des conditions analogues un fort assombrissement, suivi d'un éclaircissement également associé à l'apparition d'hydrocérusite.

Quelques auteurs ont montré que certains micro-organismes pouvaient, dans certaines conditions, jouer un rôle déterminant dans les processus d'altération des pigments au plomb.

* Humidité absolue (HA): A une température donnée, masse de vapeur d'eau par mètre cube d'air (g/m^3). Humidité relative (HR): A une température donnée, rapport entre l'humidité absolue et l'humidité absolue à saturation (exprimé en %).

† Pour information, la luminosité du soleil par temps clair peut atteindre 50 à 100 kLux. Cependant, les niveaux d'éclaircissement dans les musées et Monuments Historiques sont généralement limités à 50 Lux, comme le préconisent les institutions spécialisées, telles que l'ICOM. Les échantillons ont donc subi l'équivalent de 20 journées en plein soleil, mais 25 ans d'éclaircissement artificiel.

En particulier, les peintures murales du site de Dunhuang (Chine), constitué de centaines de grottes ornées datant du IV^{ème} siècle, ont subi des décolorations attribuées à la transformation des pigments au plomb par des micro-organismes (Xu *et al.*, 1983, cité par Feng *et al.*, 1999). Suite au classement du site par l'UNESCO comme Patrimoine Mondial, en 1987, l'Institut de Recherches Culturelles de Dunhuang a initié de nombreux travaux concernant notamment les problèmes de dégradation des peintures. Une campagne d'analyse d'échantillons, réalisée sous l'égide du Centre de Conservation de l'Académie de Dunhuang, a révélé de nombreux cas de noircissement attribués à la transformation en plattnérite (β -PbO₂) du Minium présent originellement dans la peinture. En 1998, Feng *et al.* ont mis en culture des souches de champignons de l'espèce *cladosporium herbarum* prélevées sur des peintures murales de Dunhuang. Après un mois de croissance sur des substrats contenant de la colle d'os et du Minium, sous illumination visible, la majorité du pigment a été converti en hydrocérusite 2PbCO₃.Pb(OH)₂. La transformation du Minium en plattnérite, cependant, n'a pas pu être recréée.

D'après Petushkova *et al.* (1986), certaines bactéries auraient la capacité d'oxyder les composés du plomb divalent en présence de composés organiques. Plusieurs mécanismes hypothétiques sont évoqués : l'oxydation directe des composés du plomb, qui fournirait de l'énergie aux bactéries ; la formation d'acides organiques par les bactéries, susceptible d'attaquer les pigments ; l'émission de peroxyde d'hydrogène au cours du cycle métabolique, responsable de l'oxydation du plomb divalent en plomb tétravalent.

I.2. Terminologie- Méthodes de préparation du Minium

Le terme actuel de *minium* a été employé dès l'Antiquité pour désigner de nombreuses couleurs rouges, telles que le vermillon (sulfure de mercure), l'hématite (oxyde de fer), le réalgar (sulfure d'arsenic) et bien sûr le rouge de plomb (Béguin, 2001). Vitruve, dans son Septième Livre d'Architecture (Chapitre IX), évoque la sensibilité du Minium à la lumière, qui entraînerait une rapide décoloration du pigment (Annexe 1a). Le mode de préparation de celui-ci révèle qu'il s'agit en fait de cinabre (HgS) et non de rouge de plomb*.

Dans son *Livre de l'Art*, ouvrage de référence dans le domaine des matériaux et méthodes artistiques du moyen-âge, Cennino Cennini mentionne l'instabilité du Minium (« *fabriqué par alchimie* ») utilisé en peinture murale (Cennini XIV^{ème} s., Chap. XLI). Brunello, dans sa traduction commentée du traité de Cennini, affirme que le pigment en question est effectivement l'*oxyde salin de plomb Pb₃O₄*, désigné dans l'antiquité par *minium secundarium*, par opposition au *minium*, désignant le cinabre.

Delamarre *et al.* (1999) indiquent que les termes de *sandaracca* (sandaraque) ou *plumbum ustum* (latin : plomb brûlé) désignaient le Minium dans l'Antiquité, puis que ces termes ont été remplacés au Moyen-Age par *minium rubeum* et rouge *minéral*, puis par *minium* à partir du XVIII^{ème} siècle.

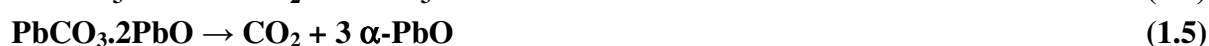
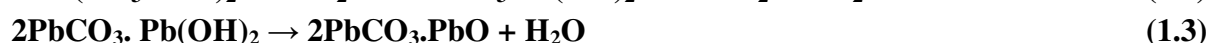
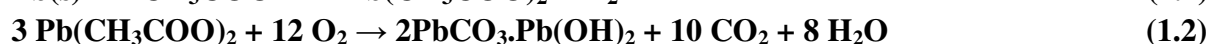
* Le pigment est obtenu par transformation du « vif argent » (mercure liquide) extrait de mottes de terre. Le cinabre (ou vermillon) se transforme, dans certaines conditions, en métacinabre de couleur noire. Cette réaction est catalysée par la lumière (Davidson *et al.*, 1981)

Une des plus anciennes recettes de fabrication du Minium est donnée par Vitruve, au premier siècle avant J.C., dans son Septième Livre d'Architecture. D'après la traduction de Martin, datant de 1547, Vitruve désigne par *sandaraque*, ou *massicot*, un des produits de la calcination de la céruse (Annexe 1b). Dans une traduction du Livre de Vitruve datant du siècle suivant, le terme de *massicot* disparaît, laissant au seul nom de *sandaraque* la désignation de la céruse brûlée (Annexe 1c). Le même texte, traduit en 1847 par C. L. F. Panckoucke, a subi un certain nombre de modifications supplémentaires. Le terme *minium* apparaît à la place de *sandaraque* (Annexe 1d).

Une recette analogue pour la préparation de la céruse, du Minium et du massicot est décrite dans un traité d'alchimie écrit par Pantheus en 1550 (Annexe 1e). Elle repose sur la formation d'acétate de plomb à partir du plomb métallique, puis des différents oxydes par calcinations successives. On note que les termes de massicot et de sandaraque y ont disparu, remplacés par *zololinum*, mais que *minium* désigne déjà l'oxyde de plomb de couleur rouge.

Cette méthode était déjà employée dans l'Antiquité par les Grecs et les Romains (Fitzhugh, 1995). On trouve dans le Mappae Clavicula une recette pour préparer du Minium (« soit rouge, soit blanc ») à partir de feuilles de plomb métallique (Delamarre *et al.*, 1999). Dans un premier temps, les feuilles de plomb sont soumises à des vapeurs de vinaigre dans des pots de terre scellés. Après un mois de ce traitement à température moyenne, les dépôts blanchâtres qui sont apparus sur les feuilles de plomb sont recueillis et cuits sur un feu modéré. La céruse ainsi obtenue (*minium blanc*) est alors recuite à plus haute température pour être transformée en Minium.

La première cuisson entraîne la formation d'hydrocérusite (carbonate basique de plomb) à partir de l'acétate formé à la surface des feuilles de plomb (réaction 1.1). Lors de la seconde cuisson, des décarbonatations et déshydratations successives mènent à la formation de l'oxyde de plomb quadratique α -PbO, ou litharge, de couleur jaune orangé (réactions 1.2 à 1.5). Celle-ci est oxydée en Pb₃O₄, de couleur rouge vif, qui est la forme idéale du Minium (réaction 1.6).



(d'après Ciomartan *et al.*, 1996)

Mérimée, en 1830, distingue le Minium préparé à partir de la litharge d'origine minérale, de la mine orange, de teinte plus claire, obtenue par chauffage de la cérusite. Cette distinction est également relevée par Lefort en 1855 (cité par Béguin, 2001) et Dumas en 1844. D'après Barruel (1857) et Swartz (1887), on obtient le minium par cuisson à 300°C de la cérusite ou de la litharge. Les analyses thermiques (ATD, TG, ATG) menées par Deb *et al.* (1999) ont montré que PbCO₃ se décompose en Pb₃O₄ à la température de 340°C.

Les méthodes modernes de préparation du Minium utilisent le plomb métallique, à l'état liquide, comme produit de départ. Le procédé utilisé au XIX^{ème} siècle dans la fabrique de MM Roard (*procédé de Clichy*) est décrit par Dumas en 1844. Le plomb liquide est initialement oxydé en litharge, qui est ensuite calciné dans un four à réverbère pour donner lieu au « *minium un feu* ». Cette opération, répétée deux ou trois fois, permet l'obtention de Minium de couleur plus pure, correspondant à une composition plus proche de la composition idéale Pb_3O_4 (*minium deux feux*, *minium trois feux*, ...). D'après Lefort (1855, cité par Béguin, 2001), la température à maintenir dans le four pour obtenir le Minium à partir de la litharge serait de 300 à 400°C. D'après Boden (1998), un oxyde à 80% en masse de Pb_3O_4 peut être obtenu par calcination d'un mélange $Pb + PbO$ à 450-500°C pendant 16 à 18 heures.

I.3. Composition et propriétés physico-chimiques du Minium

Dans l'absolu, le terme actuel de minium désigne l'orthoplumbate de plomb Pb_3O_4 . Cette formulation est généralement indiquée dans la plupart des publications mentionnant l'usage de ce pigment (Bollingtoft *et al.*, 1993 ; Bruni *et al.*, 1999 ; Clark *et al.*, 1998 ; Domenech-Carbó *et al.*, 2000a ; Von Bohlen *et al.*, 1997 ; Edwards *et al.*, 1999 ; ...).

Or, les différents modes de fabrication évoqués ci-dessus ne permettent pas d'obtenir l'oxyde Pb_3O_4 pur. En effet, dans le cas d'une calcination incomplète, le pigment finalement obtenu contient une certaine proportion de litharge résiduelle. Au contraire, lorsque la température de cuisson est excessive, une partie du Pb_3O_4 est transformée en monoxyde de forme orthorhombique (massicot). La température généralement admise au dessus de laquelle le massicot est stable correspond à la température de transition α/β , soit 489°C (Mallika *et al.*, 1995). Cependant, d'après les analyses thermiques réalisées par Ciomartan *et al.* (1996), la réduction de Pb_3O_4 en massicot se produirait dans l'air à des températures supérieures à 512°C. D'après Boutarfaia (2001), cette dernière réaction est initiée à 560°C. Risold *et al.* (1998) ont montré que la température de l'équilibre β - PbO – Pb_3O_4 à la pression atmosphérique se situe entre 533,8°C et 536,4°C.

La présence de résidus de monoxydes de plomb se traduit par une coloration plus claire du pigment. Dans certains procédés traditionnels de fabrication, les monoxydes étaient éliminés par dissolution à l'acide acétique (Saunders, 2002). Certains fabricants jugeaient toutefois que les monoxydes amélioreraient les propriétés siccatives* du pigment, en formant avec les liants huileux des savons de plomb (Carlyle, 1999 ; Van den Berg, 2002).

Dans d'autres cas, la présence de monoxydes était synonyme de mauvaise qualité du pigment, comme le souligne Yamasaki en 1959. L'étude de pigments chinois du VIII^{ème} siècle, déjà mentionnée, a montré que la qualité (« *supérieure* », « *moyenne* » ou « *basse* ») des différentes catégories de Minium était liée à la proportion de monoxyde de plomb, variant de 92% (moins bonne qualité) à 70% (meilleure qualité). Il est à noter que la norme française NF T 31-004 impose pour le pigment une composition minimale de 93% de Pb_3O_4 pour 7% de PbO (AFNOR, 1988). Néanmoins, dans leur *Encyclopédie de la Peinture*, Petit *et al.* (1999) considèrent qu'un Minium de bonne qualité doit contenir au moins 80% de Pb_3O_4 .

* Capacité à accélérer la polymérisation et l'auto-oxydation des composants de l'huile, permettant le « séchage » du liant (Van den Berg *et al.*, 2004)

Certaines études récentes, portant sur la caractérisation de pigments utilisés en peinture, ont montré la présence simultanée de Pb_3O_4 et PbO sans que le lien soit fait avec le mode de production du pigment. Ainsi, plusieurs auteurs ont décelé des mélanges de minium Pb_3O_4 et de massicot $\beta\text{-PbO}$ (Burgio *et al.*, 2001b^{*} ; Perardi *et al.*, 2003[†]) ou de litharge $\alpha\text{-PbO}$ (Bersani *et al.*, 2003[‡]). Dans le cas d'analyses par micro-spectroscopie Raman, une explication parfois évoquée serait la transformation partielle de Pb_3O_4 en massicot sous l'effet d'un flux Laser excessif (Perardi *et al.*, 2003).

L'étude des propriétés du Minium nécessite de prendre en considération les caractéristiques de Pb_3O_4 , mais aussi des monoxydes éventuellement présents dans le pigment.

I.3.1. Propriétés physico-chimiques de Pb_3O_4

I.3.1.1. Cristallographie

Le composé défini Pb_3O_4 cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{mbc}$). Les résultats de la détermination des paramètres de maille a et c par différents auteurs sont consignés dans le tableau suivant :

Paramètres cristallins (nm)		Référence
a	c	
0,86	0,666	Gross, 1941*
0,8875	0,651	Straumanis, 1942*
0,888	0,656	Byrström <i>et al.</i> , 1943*
0,8788	0,6551	Byrström, 1945*
0,8806	0,6564	Byrström, 1947*
0,882	0,659	Fayek <i>et al.</i> , 1965*
0,8788	0,6551	Boden, 1998
0,8811	0,6563	Terpstra <i>et al.</i> , 1997

Tableau I-1: Valeurs des paramètres de la maille de Pb_3O_4 , d'après divers auteurs (*cités par Faivre *et al.*, 1963).

La structure tridimensionnelle de Pb_3O_4 peut être représentée, selon Terpstra *et al.* (1997), comme un faisceau de chaînes d'octaèdres $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ alignées suivant [001] ayant en commun leurs arêtes opposées, et reliées par des atomes de plomb divalent Pb^{II} (figure I-3).

* Miniature française (collection privée, XVIIIème ou XIXème siècle).

† Fresques de la chapelle du Prieuré de Saint Orso, Aoste (Italie), XVème siècle.

‡ Peintures de l'Abbaye de Saint Jean Evangéliste, Parme (Italie), XVème siècle.

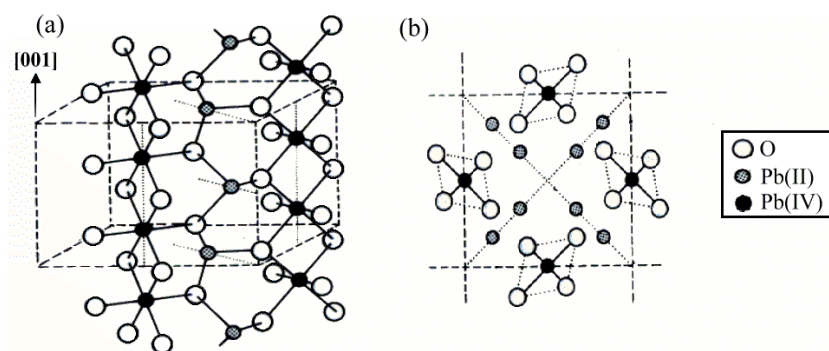


Figure 1-3: Représentation de la maille élémentaire de l'orthoplombate de plomb Pb_3O_4 , (a) dans l'espace ; (b) en projection sur le plan (001).

Les atomes de plomb tétravalents sont en coordination octaédrique, de même que dans le dioxyde PbO_2 , tandis que les atomes de plomb divalent sont en coordination tétraédrique, comme dans les monoxydes PbO . Des atomes $Pb(II)$ forment des paires suivant l'axe 4_2 caractérisées par une distance inter-atomique de 3,79 Å (Gabuda *et al.* 1999). On admet donc la formule développée suivante : $(Pb^{II}O)_2(Pb^{IV}O_2)$, correspondant au groupe des spinelles NM_2X_4 . Les dimensions nettement différentes des atomes de plomb et d'oxygène sont à l'origine de nombreux défauts cristallins, tels que des lacunes anioniques et cationiques ou l'insertion d'impuretés métalliques. Celles-ci peuvent induire des comportements physico-chimiques distincts de celles de l'oxyde idéal (Blair, 1998).

L'étude de Brown *et al.* (1912), portant sur différents types de Minium du commerce, a montré que les particules de pigment pouvaient adopter une grande variété de morphologies en fonction des conditions de fabrication. En particulier, les grains garderaient la forme des particules à partir desquels ils ont été produits.

I.3.1.2. Solubilité

Les données sur la solubilité de Pb_3O_4 divergent selon les sources: Greninger *et al.* (cités par McKinley *et al.*, 2002) indiquent une solubilité dans l'eau à 25°C de $6,86 \cdot 10^{-9} \text{ g.L}^{-1}$, soit $10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ ($M = 685,6 \text{ g.mol}^{-1}$). Glasstone, cité par Faivre *et al.* (1963), indique une solubilité de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à 17°C.

En présence d'acide acétique dilué, les cristaux de Pb_3O_4 seraient susceptibles de subir une « disproportionnation solvolytique » (ou dissolution sélective) correspondant à la mise en solution des seuls atomes de plomb divalent (Gasgnier *et al.*, 1995). La réaction, sensiblement favorisée par un traitement aux ultrasons, mène à la précipitation du plomb tétravalent sous la forme du dioxyde PbO_2 (réaction 1.7) :



I.3.2. Propriétés physico-chimiques des monoxydes de plomb

I.3.2.1. Cristallographie

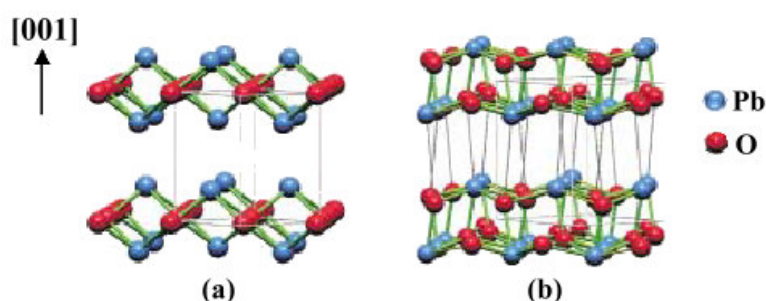
Etant donnés les différents procédés de fabrication du pigment, les deux polymorphes de PbO sont susceptibles de rentrer dans la composition du Minium du commerce. Conformément à la nomenclature internationale, α -PbO désigne la variété quadratique du monoxyde de plomb, ou litharge; β -PbO désigne la variété orthorhombique, ou massicot. Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le Tableau 1-2 :

Espèce	Formule	Couleur	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Densité (g.cm ⁻³)
litharge	α -PbO	Jaune orangé	Quadratique	P4/nmm	a=3.96 c=5.01	9,14
massicot	β -PbO	Jaune vert	Orthorhombique	Pbcm	a=5.476 b=5.486 c=4.743	9,56

Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques des deux polymorphes α - et β -PbO (d'après Boden, 1998).

La structure des deux variétés de PbO peut être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées d'atomes de plomb divalent déformé par l'introduction de double couches d'atomes d'oxygène toutes les deux couches de plomb (Hill, 1985). Ces couches sont planes dans le cas de la litharge, et ondulées dans le cas du massicot (*figure I-4*). L'expansion correspondante, suivant l'axe [001], est compensée par une contraction latérale, ce qui explique que la densité du massicot soit sensiblement plus importante que la densité de la litharge.

Figure I-4: Représentation de la structure tridimensionnelle des deux polymorphes du monoxyde de plomb. (a) Variété quadratique (litharge α -PbO). (b) Variété orthorhombique (massicot β -PbO).



I.3.2.2. Transformations

La similitude des arrangements des atomes de plomb dans les deux polymorphes justifie le faible apport d'énergie nécessaire à l'interconversion massicot-litharge :

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^{25^\circ\text{C}} = + 901 \text{ J.mol}^{-1}; \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^{25^\circ\text{C}} = +2,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\text{Risold } et al., 1998)$$

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$, de type displacif^{*}, se produirait spontanément, dans les conditions atmosphériques normales, à la température de 762K, soit 489°C[†] (Hill, 1985 ; Mallika *et al.*, 1995). Curieusement la forme orthorhombique β -PbO, de densité supérieure, est l'espèce stable à haute température. En effet dans le cas général, le polymorphe stable à haute température correspond à la variété de plus basse densité (Baronnet, communication privée, Dec. 2004). On trouve cependant dans les gisements plombifères des cristaux de massicot dans une forme métastable. La permanence du massicot dans les conditions atmosphériques normales dépendrait de nombreux facteurs, tels que la granulométrie, la présence d'eau ou l'irradiation de lumière visible (Clarke *et al.*, 1980).

D'après Sorell (1971), le massicot sous forme de poudre se transformerait en litharge par un simple traitement hydrothermal ($22^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$), avec une vitesse d'autant plus grande que la granulométrie du massicot est faible. Indépendamment de la granulométrie du produit de départ, la présence initiale de cristaux de litharge faciliterait le processus de conversion du massicot en litharge. Par ailleurs, la présence dans l'eau de CO₂ dissous entraînerait la formation d'un précipité de couleur blanche constitué de grains de litharge recouverts de carbonate basique de plomb (hydrocérusite 2PbCO₃.Pb(OH)₂).

Clarke *et al.* (1980) ont étudié les effets de la vapeur d'eau sur des films minces de massicot obtenus par évaporation de plomb en atmosphère d'oxygène. En atmosphère humide, la conversion en litharge est quasi complète après 72 heures, avec néanmoins la formation de traces de plumbonacrite Pb₅O(OH)₃(CO₃)₃[‡]. A 20% d'humidité relative, la transformation est partielle (72,5% de litharge) et on note l'apparition de traces de plumbonacrite, de carbonate basique de plomb 2PbCO₃.Pb(OH)₂ et de minium Pb₃O₄.

D'après Faivre *et al.* (1963), le monoxyde de plomb de couleur jaune (massicot) s'altère lentement à la lumière. La transformation se traduit par une coloration brune qui, d'après Kastner (1903, cité par Faivre *et al.*, 1963), serait liée à une oxydation lente photocatalysée. Cette transformation serait nettement plus rapide dans les pays tropicaux, ce qui pourrait s'expliquer par le rôle de l'humidité.

La transformation du massicot en litharge peut également être induite par des contraintes mécaniques. Ainsi, le broyage du massicot en milieu aqueux et à température ambiante se traduit par la formation de litharge (Senna *et al.*, 1971 ; Zyryanov *et al.*, 2001).

* Changement de la structure atomique par déplacement à courte distance des atomes de plomb et d'oxygène.

† D'après Van den Broeck (1969), la transition se produirait à 530°C ; Sorell (1971) indique la température de 500°C environ ; Clarke et Greene (1980), environ 550°C. Plus généralement, la température de transition réelle semble dépendre de la pureté du produit de départ, la présence d'impuretés telles que Si(IV) favorisant l'apparition du massicot (Risold *et al.*, 1998)

‡ La formulation Pb₁₀O(CO₃)₆(OH)₆, généralement admise, a été corrigée en 2000 par Krivovichev *et al.*, qui ont déterminé la structure par diffraction de rayons X sur monocristal.

I.4. Composés inorganiques du plomb

Dans le milieu naturel, le plomb se trouve principalement dans les états d'oxydation +II et +IV. On trouve dans les gisements des minéraux (oxydes, carbonates plus ou moins hydratés, sulfates et sulfures) dans lesquels le plomb est présent dans l'état +II. Leur existence en tant que minéraux stables ou métastables suggère que ces composés du plomb sont susceptibles de se former, à partir des pigments sur lesquels porte cette étude, dans des conditions environnementales particulières.

I.4.1. Le système Plomb-Oxygène

Le plomb forme avec l'oxygène une grande variété de composés cristallins stables ou métastables. En adoptant la formule générale PbO_n ($1 \leq n < 2$), l'ensemble de ces composés peut être représenté dans le diagramme suivant (d'après Faivre *et al.*, 1963) :

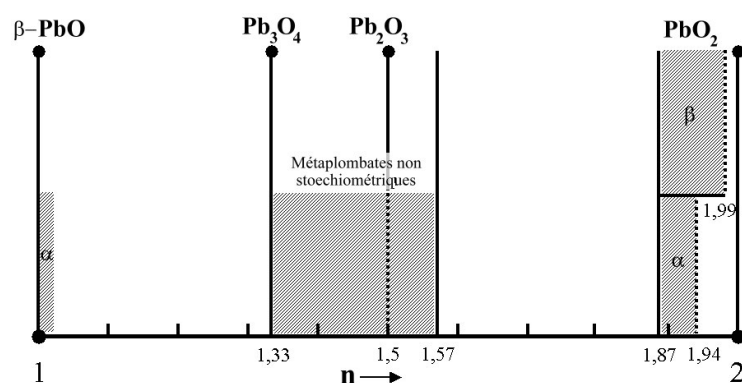


Figure I-5: Diagramme de composition du système Plomb-Oxygène présentant les domaines d'existence des composés PbO_n ($1 \leq n < 2$)

La variété quadratique du monoxyde (litharge α -PbO) présente fréquemment des écarts à la stœchiométrie, principalement dus à des excès d'oxygène, dont la concentration dépend de la température, la pression d'oxygène et la présence d'impuretés dans le réseau cristallin (Risold *et al.*, 1998).

Entre l'orthoplombate de plomb Pb₃O₄ et le composé défini Pb₁₂O₁₉ ($n=1,57$), le système Pb-O présenterait une infinité de métaplobates non stœchiométriques PbO _{n} (Faivre *et al.*, 1963). Les caractéristiques structurales de ces phases désordonnées varient avec l'indice n^* (Risold *et al.*, 1998).

Le composé PbO_{1,37} a été obtenu par Chao *et al.* en 1990, puis par Andronic *et al.* en 2002, par cuisson de films d'oxyde PbO à 370°C et 400°C respectivement. L'oxyde intermédiaire Pb₂O₃ (soit PbO.PbO₂), cristallisant dans le système monoclinique, a été obtenu par synthèse hydrothermale par Bouvaist *et al.* (1970).

* $1,33 < n < 1,42$: structure hexagonale ; $1,42 < n < 1,58$: structure pseudo-cubique.

Par ailleurs, Pb_2O_3 a été mis en évidence par des analyses thermo-gravimétriques d'un oxalate de plomb hydraté (Deb *et al.*, 1999), par analyses quantitatives d'électrodes de batteries au plomb (Chen *et al.*, 1996) et par calcination de l'hydroxyde de plomb (Sakata *et al.*, 1998).

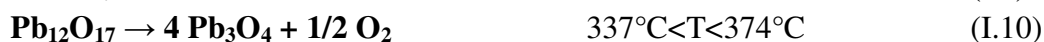
Les oxydes supérieurs $\beta\text{-PbO}_2$ (quadratique) et $\alpha\text{-PbO}_2$ (orthorhombique) sont présents dans les gisements plombifères et désignent, respectivement, la plattnérite et la scrutinyite (Taggart *et al.*, 1988). La forme β , stable à basse température et pression, n'aurait jamais été obtenue par oxydation directe des oxydes inférieurs (Risold *et al.*, 1998). La composition idéale PbO_2 n'a jamais été observée (Faivre *et al.*, 1963). Les écarts à la stœchiométrie seraient liés à des lacunes d'oxygène, stabilisées par la présence d'hydrogène dans le réseau cristallin.

Selon Byström (1943, cité par Faivre *et al.*, 1963), l'oxyde $\beta\text{-PbO}_2$ contiendrait environ 3% d'ions hydroxyl en substitution d'ions oxygène. Dans le composé $\alpha\text{-PbO}_2$, la présence d'ions OH^- compenseraient les charges induites par la présence d'ions Pb^{2+} dans le sous réseau d'ions Pb^{4+} (Santoro *et al.*, 1983, cités par Risold *et al.*, 1998).

Faivre *et al.* (1963) ont déduit de mesures de densités macroscopiques de composés PbO_n que la structure de PbO_2 non stœchiométrique pourrait dériver de la structure idéale de PbO_2 par soustraction simultanée d'un ion Pb(IV) pour quatre ions O(-II) .

Les composés définis évoqués précédemment peuvent être obtenus par décomposition thermique de l'oxyde supérieur $\beta\text{-PbO}_2$. D'après les courbes thermo-gravimétriques obtenues par Faivre *et al.* (1963), les températures initiales de formation de $\text{PbO}_{1,56}$, Pb_3O_4 et PbO seraient, respectivement, de 400°C, 500°C et 600°C. Clark *et al.* (1998), cités par Burgio *et al.* (2001a), rapportent la formation de $\text{PbO}_{1,66}$ vers la température de 280°C, et de Pb_2O_3 vers 375°C.

Selon une revue bibliographique récente sur les propriétés thermodynamiques du système Pb-O (Risold *et al.*, 1998), la décomposition thermique de $\beta\text{-PbO}_2$ se déroulerait dans l'air suivant la séquence suivante (réactions I.8 à I.11*) :



* Les domaines de températures indiqués correspondent aux valeurs limites citées dans les différentes sources bibliographiques.

I.4.2. Composés carbonatés du plomb

Le système $\text{PbO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ comporte un nombre important de solides cristallins, parmi lesquels la cérusite PbCO_3 et l'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$ sont les plus stables dans les conditions atmosphériques normales (Taylor *et al.*, 1983). La plumbonacrite, $\text{Pb}_5\text{O(OH)}_2(\text{CO}_3)_3$, apparaît comme phase intermédiaire dans les produits d'altération du plomb en milieu atmosphérique (Krivovichev *et al.*, 2000) ou en présence de vapeurs acides (Tétreau *et al.*, 2003). L'hydrocérusite et la plumbonacrite sont également produits par l'action du dioxyde de carbone sur la lithage en milieu humide (Martinetto *et al.*, 2002). En outre, plusieurs oxy-carbonates $(\text{PbO})_x(\text{PbCO}_3)_y$ ont pu être mis en évidence lors de la décomposition thermique de la cérusite (Grisafe *et al.*, 1964).

Les conditions de stabilité de ces différentes phases dépendent principalement, en milieu aqueux, des concentrations respectives $[\text{OH}^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$, elles-mêmes associées à la pression partielle en dioxyde de carbone et au pH. Ainsi, l'équilibre hydrocérusite-cérusite est réalisé pour une concentration $[\text{CO}_3^{2-}]=0,0875 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration totale en carbone dissous de $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$, correspondant à une pression partielle en CO_2 d'environ 13 Pa (Taylor *et al.*, 1983). En solution acide ou faiblement basique ($\text{pH}<8$), le plomb divalent précipite sous forme de cérusite, tandis qu'à $\text{pH}>8$, l'hydrocérusite est formée préférentiellement (Barnes *et al.*, 1996). La plumbonacrite, métastable, se transforme rapidement, selon le milieu, en hydrocérusite ou en monoxyde de plomb, ce qui explique sa rareté dans la nature.

I.4.3. Le plomb en milieu sulfaté

En présence d'acide sulfurique, les oxydes de plomb sont susceptibles de former différentes variétés de sulfates et oxy-sulfates, en fonction de la concentration en H_2SO_4 (Ahmed *et al.*, 2002). Les principales espèces sont l'anglésite PbSO_4 et la lanarkite $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, qui sont par ailleurs formés lors de l'altération de la galène minérale PbS (Ponsot *et al.*, 1998). Les composés $(\text{PbO})_x\cdot\text{PbSO}_4$, relativement instables, interviennent dans les réactions de préparation de l'électrode positive des batteries au plomb (Grugeon-Dewaele, 1998).

I.5. Propriétés photo-électrochimiques : le modèle de Pavlov

Un modèle établi par Pavlov dès 1970 décrit, dans le cadre de l'étude des propriétés des batteries acides au plomb, les relations entre différents composés inorganiques du plomb en milieu acide sulfurique (Pavlov *et al.*, 1970). En particulier, sont étudiées les propriétés de photoconduction des oxydes formés à la surface de l'anode de plomb pendant la phase de charge. Lorsque l'électrode est plongée dans une solution d'acide sulfurique, et polarisée à des potentiels compris entre $-0,4$ et $+0,96 \text{ V}$ (vs Hg/HgSO_4), il se forme le système électrochimique $\text{Pb/couche } \alpha\text{-PbO/membrane } \text{PbSO}_4/\text{solution } \text{H}_2\text{SO}_4$. Lors de la phase de charge à des potentiels supérieurs à $+0,96 \text{ V}$, les composés PbO et PbSO_4 sont oxydés en PbO_2 , dont la structure cristalline dépend du potentiel, un potentiel élevé favorisant la forme quadratique $\beta\text{-PbO}_2$.

Selon Pavlov, les mécanismes de croissance des cristaux de dioxyde de plomb sont régis par les propriétés de semi-conduction et de transport d'oxygène de la couche d'oxyde. Les composés α - et β -PbO se comportent comme des semi-conducteurs avec des gaps de 2 eV et 2,8 eV respectivement. Ces propriétés se traduisent notamment par la photoconductivité de α -PbO dans le domaine visible (Pavlov *et al.*, 1977). L'irradiation dans le domaine visible de α -PbO entraîne une augmentation de la photoconductivité, qui est liée à une modification de la composition de l'oxyde par le biais de photoréactions. Il est montré qu'il s'agit d'une transformation de α -PbO en PbO_n , avec $n > 1$, par le biais de transferts d'oxygène (sous forme d'ions O^{2-} et/ou de radicaux O^\bullet) dans le réseau cristallin. La mobilité de l'oxygène serait liée à la structure cristalline en feuillets de α -PbO (Pavlov, 1981).

I.6. La peinture murale : techniques, propriétés physico-chimiques, dégradations

Les pigments au plomb ont été largement employés pendant plus de 2000 ans, jusqu'à leur interdiction au XX^{ème} siècle pour raisons sanitaires*. Les techniques d'application du pigment, extrêmement variées, dépendent de l'époque, du pays et des traditions locales. Si on se réfère aux sources bibliographiques citées précédemment, il apparaît que le Minium a été employé de manière prépondérante sur les supports muraux ou dans le domaine des arts graphiques (enluminures de manuscrits, estampes...). Dans ce dernier cas, la seule occurrence connue de décoloration du Minium, causée par la sulfuration du pigment, s'est avérée être un effet esthétique recherché par l'artiste (Walsh *et al.*, 1997).

La plupart des sources bibliographiques, anciennes ou modernes, attestent de la plus grande vulnérabilité du Minium utilisé en peinture murale, et particulièrement sur les œuvres exécutées selon les techniques *a fresco* (Béguin, 2001). Notre étude se limitera donc au cas de la peinture murale. La partie suivante se propose d'établir le contexte environnemental dans lequel évolue le pigment, depuis son application jusqu'à sa conversion en phases d'altération responsables de la décoloration. Il s'agit ici de décrire les caractéristiques physico-chimiques d'un milieu réactif particulier susceptibles de fournir des informations sur les transformations possibles du pigment.

I.6.1. Les techniques de la peinture murale

Les études portant sur les aspects artistiques et techniques de la peinture murale sont nombreuses. Pour un point de vue d'ensemble sur la question, le lecteur pourra se référer aux sources citées dans la bibliographie. Il serait vain et hors de propos de présenter ici un catalogue des techniques employées depuis l'apparition dans l'Antiquité des premières œuvres sur support mural bâti. Notons cependant que si ces techniques ont fortement évolué au cours des âges et selon les cultures, elles présentent un certain nombre de caractéristiques communes. En particulier, l'œuvre de peinture murale n'est pas réalisée à même le mur, mais sur une couche de préparation, dont l'épaisseur peut varier de quelques millimètres à plusieurs centimètres (Delamarre *et al.*, 1999). Les pigments, d'origine minérale, animale ou végétale, sont associés à un liant dont la solidification assure à la couche picturale une bonne cohésion.

* Le plomb est responsable du *saturnisme*, dont le nom est associé aux cernes annulaires apparaissant autour des yeux du sujet malade.

Les enduits et mortiers de préparation

La préparation du support mural se justifie tant par la nécessité d'égaliser la surface à peindre que pour assurer à l'œuvre des bonnes conditions de conservation. Les enduits jouent le rôle de « tampon », limitant les phénomènes de dilatation/contraction à l'origine des écaillages et décollements de la couche picturale. Historiquement, les matériaux les plus fréquemment employés sont la chaux (techniques *a fresco* et dérivées), le plâtre et l'argile mélangés à du gravier, du sable, de la poudre de marbre ou des débris de briques. Dans de rares cas, le blanc de plomb, qui fait souvent office de sous-couche picturale en peinture sur toile, a été employé directement comme enduit de préparation du mur (Stefanaggi, 1997). Dans le cas de la technique de la fresque, développée par les Romains, les murs sont préparés suivant une succession de couches d'enduits :

-*Trullisato*: première couche, grossière, rugueuse.

-*Ariccio*: couche plus lisse sur laquelle sera appliquée la *sinopia*, esquisse monochrome réalisée avec de la terre rouge.

-*Intonaco*: couche de finition contenant une faible proportion de sable sur lequel sont appliqués les pigments, sous forme de *mestiche* (suspension aqueuse) ou en mélange dans un lait de chaux.

Les liants

La cohésion des grains de pigments est assurée par un liant qui, en se solidifiant, garantit à la couche picturale une bonne stabilité et une bonne adhérence sur la surface de préparation.

Dans le cas des techniques *a fresco* et dérivées, c'est la chaux elle-même qui, en subissant une lente carbonatation au contact de l'air, fait office de liant. Les pigments, mélangés à l'eau ou à un lait de chaux, sont appliquées directement sur l'enduit de finition encore frais. L'eau présente dans les enduits, en migrant vers la surface de la peinture, se charge d'ions Ca^{2+} et entraîne les particules les plus fines de chaux. Ce phénomène est parfois accentué par le lissage de la surface avec un galet. L'interaction de la chaux avec le dioxyde de carbone atmosphérique se traduit par la formation de calcite CaCO_3 (réaction 1.12).



Les pigments sont alors pris dans une matrice calcique (le *calcin*), qui donne son aspect si particulier à la vraie fresque et confère à celle-ci sa remarquable tenue (Delamarre *et al.*, 1999 ; Stefanaggi, 1997). Si la technique de la vraie fresque est incontestablement la plus stable, elle nécessite une maîtrise et une rapidité d'exécution particulières. Les pigments doivent être appliqués aussitôt l'*intonaco* étendu sur le mur, avant que la carbonatation de la chaux n'en altère les propriétés (la *giornata* représente la surface d'enduit peint dans la journée). Des techniques mixtes ont été élaborées pour contourner cette contrainte, mais aussi pour pouvoir utiliser des pigments incompatibles avec la chaux (Bollingtoft *et al.*, 1993). Les pigments étaient alors mélangés à un liant organique, provenant de diverses sources végétales (résines, gommes, huiles) ou animales (cires, sang, jaune et/ou blanc d'œuf, colles de peau ou d'os, caséine...).

I.6.2. La conservation des peintures murales

La plupart des œuvres de peinture murale font toujours partie intégrante du bâti sur lequel elles ont été réalisées, même si des techniques de dépose ont été développées pour sauvegarder certaines d'entre elles et les exposer, par exemple, dans des musées.

Les conditions de conservation de ces œuvres sont liées à l'environnement complexe que constitue, d'une part, le support architectural, et d'autre part l'atmosphère régnant dans le bâtiment.

Parmi le grand nombre de paramètres environnementaux susceptibles d'influer sur le comportement d'une œuvre de peinture murale, l'humidité joue un rôle majeur, comparativement plus important que dans le cas des peintures sur toile. Les spécialistes de la conservation des peintures soulignent en effet le rôle des liants organiques et des vernis utilisés en peinture sur toile, formant après polymérisation un film hydrophobe protégeant partiellement le pigment des effets de l'humidité. En l'absence de produits hydrophobes, les constituants de la peinture sont soumis à des flux aqueux de diverses origines :

- L'humidité de l'air (vapeur d'eau) liée à l'activité humaine (respiration*, chauffage par combustion†) ou issue de l'évaporation de l'eau présente naturellement dans les matériaux de construction et le sol. L'inertie thermique, la température généralement basse du mur ainsi que la nano-porosité de la couche picturale et des enduits peuvent favoriser la condensation.

- L'eau liquide présente au sein même de la peinture murale (couche picturale et enduits) apportée de l'extérieur ou du sol par des infiltrations ou des phénomènes de flux capillaires.

L'humidité, à elle seule, ne constitue pas une cause de dégradation notable. Cependant, la combinaison d'une humidité importante avec d'autres facteurs est à l'origine des mécanismes d'altérations majeurs. L'eau est le vecteur principal des réactions chimiques pouvant se produire entre les constituants de l'œuvre et les polluants présents fréquemment dans l'atmosphère (CO_2 , SO_2 , acides organiques...). Le pH d'équilibre de la calcite (CaCO_3) formant les enduits de préparation est d'environ 9,9 (Palomo *et al.*, 2002). La présence d'eau à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique favorise les processus de dissolution-recristallisation de la calcite et la formation d'efflorescences de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en présence d'ions sulfate. Par ailleurs, les variations d'humidité favorisent les altérations physiques liées aux phénomènes de dissolution/recristallisation des sels hygroscopiques, tels que nitrates, sulfates, chlorures (...), transportés depuis le sol par ascension capillaire (Rösch *et al.*, 1993 ; Arnold, 1995; Massa *et al.*, 1996). Enfin, l'eau contribue au développement de micro-organismes (champignons, bactéries, mousses, lichens, algues) dont les effets sont parfois destructeurs (Giacobini, 1965).

* A titre d'exemple, on notera que la respiration d'un être humain produit une quantité moyenne de 50 grammes d'eau par heure.

† L'utilisation de radiateurs au gaz, qui est très fréquente dans les monuments historiques, produit une quantité importante d'eau. La combustion du propane produit 110g d'eau pour 1 kW (Camuffo, 2002).

I.7. Conclusion de la Première Partie

Comme en témoignent les différents écrits évoqués dans cette première partie, l'instabilité du Minium, reconnue depuis le haut Moyen-Age, est à l'origine de nombreux problèmes de conservation d'œuvres d'art. Etant donné l'usage très répandu de ce pigment dès l'Antiquité, ce phénomène est susceptible d'affecter une grande variété d'objets du Patrimoine.

Si le noircissement de la couche picturale est l'altération la plus couramment reportée, des études récentes ont démontré la possible transformation du Minium en phases secondaires incolores qui pourraient être la cérusite (Bearat, 1995) ou l'hydrocérusite (Saunders, 2002). Les mécanismes en cause semblent donc plus complexes que le processus généralement invoqué, qui consiste en l'oxydation de l'orthoplombate de plomb (Pb_3O_4) en plattnérite ($\beta\text{-PbO}_2$) ou en la sulfuration en galène (PbS).

Par ailleurs, les conditions dans lesquelles se produit l'altération sont encore méconnues. Parmi les nombreuses hypothèses énoncées, certaines contradictions ont été relevées. En particulier, l'influence de la lumière sur les transformations cristallochimiques du pigment, souvent admise, n'a pas pu être démontrée expérimentalement de manière certaine. Si des changements chromatiques ont pu être obtenus par l'irradiation de peintures expérimentales, aucune transformation physico-chimique n'a pu être mise en évidence (Hwang, 1993 ; Saunders, 2002). Par ailleurs, le rôle de l'humidité ne fait pas l'unanimité*. Enfin, si l'activité microbienne semble effectivement favoriser les décolorations, il semble peu crédible qu'elle soit l'unique cause des transformations.

* « Le minium [...] noircit quelles que soient les conditions, même en l'absence d'humidité » (Stefanaggi, 1997).

Deuxième Partie : Matériel et Méthodologie

II.1. METHODES DE CARACTERISATION	36
II.1.1. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE PHOTONIQUE	37
II.1.2. SPECTROPHOTOMETRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE.....	37
II.1.3. DIFFRACTION DE RAYONS X	39
II.1.3.1. Principe	39
II.1.3.2. Matériel employé	40
II.1.3.3. Limitations	44
II.1.4. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	44
II.1.5. MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN	45
II.1.5.1. Principe théorique.....	45
II.1.5.2. Matériel employé	46
II.1.5.3. Cartographie Raman	47
II.1.5.4. Limitations	48
II.1.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	48
II.1.7. MICROSONDE ELECTRONIQUE A DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE	50
II.1.8. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	51
II.1.8.1. Principe	51
II.1.8.2. Préparation des échantillons	52
II.2. MATERIAUX EMPLOYES : CARACTERISATION ET DONNEES ANALYTIQUES DE REFERENCE	54

II.1. Méthodes de caractérisation

Dans la cas général, les échantillons de matière picturale présentent une grande complexité, tant dans la variété des matériaux constitutifs que dans la structure, à la fois stratigraphique et granulaire, de la couche picturale. Cette complexité est particulièrement marquée dans le cas de matériaux ayant subi des transformations physico-chimiques désignées par le terme générique de « vieillissement naturel ». Il est donc fondamental, lorsque les analyses ont pour visée une meilleure compréhension des mécanismes d'altération, de pouvoir corrélérer les données relatives à un objet donné obtenues à différentes échelles. L'utilisation de plusieurs méthodes d'observation, parfois directement couplées aux techniques d'analyse, est donc indispensable.

Le protocole de caractérisation des micro-prélèvements repose sur la mise en œuvre de plusieurs méthodes complémentaires permettant l'étude d'un même objet selon différentes échelles et basées sur différents types d'interaction. Chaque micro-échantillon prélevé sur les murs peints expérimentaux a été étudié, depuis l'échelle globale jusqu'à l'échelle sub-micrométrique, à l'aide des techniques présentées ci-après (*tableau II-1*).

Méthode	Système employé	Type d'information	Echelle d'analyse
Microscopie photonique	Olympus BX60	Visuelle	$\approx 0.5 \mu\text{m}$
Diffraction de Rayons X/ mode focalisé	Philips X'Pert Pro	Cristallographique	$\approx 150 \mu\text{m}^*$
Micro-spectrométrie Raman	-Jobin Yvon T64000 -Renishaw InVia	Cristallographique/ Moléculaire	$3\mu\text{m}-80\mu\text{m}$
Microscopie Electronique à Balayage/ Spectroscopie EDS [†]	Jeol 6320F	Texture/Densité atomique/Analyse élémentaire	15 \AA
Microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde	Cameca SX100	Analyse élémentaire	$5 \mu\text{m}$
Microscopie Electronique à Transmission	Jeol 2000FX	Texture/cristallographique	3 \AA

Tableau II-1: Méthodes d'observation et d'analyse employées pour caractériser les micro-prélèvements de matière picturale.

Afin d'accéder à la structure stratigraphique des micro-prélèvements, ceux-ci sont inclus dans une résine de dureté proche de celle des micro-prélèvements puis coupés transversalement à la couche picturale à l'aide d'une scie à fil diamanté. La section est ensuite polie sur un tour muni de disques abrasifs, la finition étant assurée par un polissage à l'aide d'une suspension diamantée de granulométrie $1 \mu\text{m}$.

* Sur l'utilisation du dispositif de focalisation par un mono-capillaire, voir la section II.1.3.2.a.

[†] Spectroscopie d'émission de rayons X à dispersion d'énergie.

Les mêmes méthodes d'analyse (DRX, Raman, MEB) ont été employées pour caractériser les matériaux utilisés lors des tests sur pigments bruts et éprouvettes peintes, présentés dans la troisième partie de ce mémoire. En complément, les variations chromatiques de certaines éprouvettes peintes ont été déterminées par spectrophotométrie de réflectance diffuse. Les spectres, obtenus dans le domaine visible, sont convertis en coordonnées chromatiques dans l'espace colorimétrique de référence $L^*a^*b^*$ défini en 1976 par la Commission Internationale de l'Eclairage.

II.1.1. Observations en microscopie photonique

Les observations en microscopie photonique constituent un outil indispensable pour la caractérisation des échantillons de matière picturale, tout particulièrement dans le cadre de l'étude d'un phénomène de décoloration.

Le choix des micro-prélèvements repose sur des observations visuelles à grande échelle de la surface peinte grâce à un monoculaire, qui informe sur les propriétés macroscopiques de la couche picturale (couleur, teinte, rugosité, reliefs, brillance, ...). Les caractéristiques de chaque échantillon (dimensions, structure, état de surface...) sont ensuite déterminées par les observations à la loupe binoculaire (x 6,7 à x 40), complétées par la prise de photographies. Cette étape permet notamment de déterminer le lieu où sera pratiquée la section transversale. Enfin, l'observation des sections transversales en microscopie photonique (x50 à x500) permet de déterminer la structure stratigraphique des échantillons (couleur, homogénéité, épaisseur des strates...) et de définir des zones caractéristiques qui seront analysées à l'aide des différentes techniques ponctuelles évoquées précédemment.

II.1.2. Spectrophotométrie en réflectance diffuse

L'apparence colorée d'un matériau dépend de la distribution spectrale de l'illuminant, de la courbe de réflectance spécifique au matériau et de la sensibilité de la « chaîne de détection » que constitue le système de vision humain. Ces caractéristiques, hautement subjectives, ont été traduites en termes de données physiques normalisées par la Commission Internationale de l'Eclairage. Selon le système de référence CIE 1931, l'apparence colorée peut être décrite par les coordonnées chromatiques X, Y, Z définies comme la combinaison des distributions spectrales correspondant à l'illuminant standard $E(\lambda)$, la réflectance diffuse de l'objet $R(\lambda)$ et les sensibilités spectrales des trois récepteurs rétiniens d'un observateur humain de référence $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$ (*figure II-1*). Ainsi, la coordonnée X est donnée par la formule :

$$X = \int R(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot x(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2.1)$$

où λ désigne la longueur d'onde.

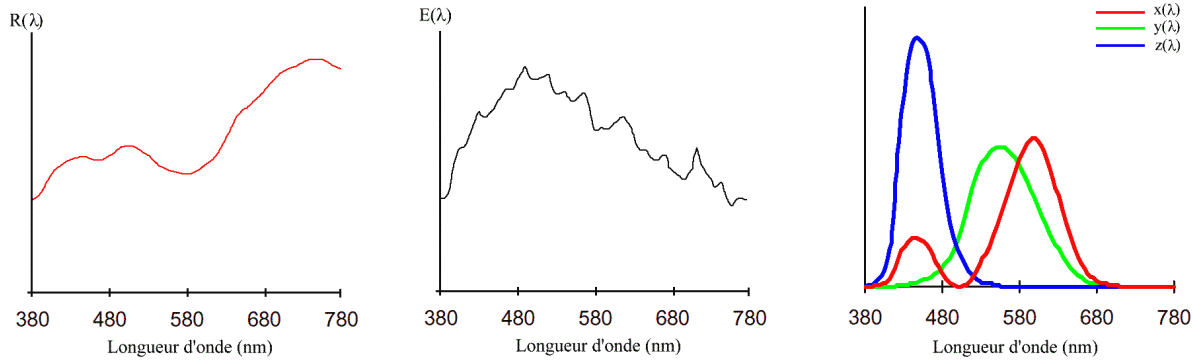


Figure II-1: Distributions spectrales utilisées pour construire les coordonnées chromatiques X , Y , Z dans l'espace colorimétrique CIE XYZ : spectre de réflectance diffuse de l'échantillon $R(\lambda)$, spectre d'émission de l'illuminant standard $E(\lambda)$, courbes de sensibilité spectrale des trois récepteurs rétiniens de l'observateur humain $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$.

En 1976, la CIE définit à partir des coordonnées X, Y, Z le nouvel espace colorimétrique $L^*a^*b^*$, dans lequel les coordonnées rectangulaires L^* , a^* et b^* représentent respectivement la clarté, la composante chromatique rouge-vert et la composante chromatique jaune-bleu (figure II-2).

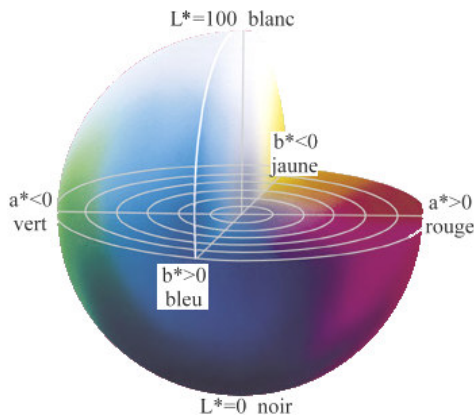


Figure II-2: Représentation tridimensionnelle du diagramme de chromaticité $L^*a^*b^*$.

La mesure du spectre de réflectance diffuse de la surface d'un matériau* permet donc de lui assigner des coordonnées chromatiques univoques. Cette technique permet d'exprimer dans un système normalisé les différences de chromaticité, telles que l'écart de clarté ΔL^* ou les écarts chromatiques rouge-vert Δa^* et jaune-bleu Δb^* .

La modification globale de la couleur d'un échantillon peut être exprimée par l'écart total de couleur ΔE^* défini à partir des coordonnées chromatiques $L^*a^*b^*$ par la relation suivante :

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2.2)$$

* La lumière réfléchiée par l'échantillon est recueillie sur une sphère d'intégration excluant la composante spéculaire de la réflexion.

Dans le cadre de cette étude, des mesures spectrales ont été effectuées sur certaines éprouvettes ayant subi un vieillissement artificiel (voir III.2.). Le système utilisé est un appareil portable de marque HunterLab (modèle Miniscan XE Plus 4000S), fonctionnant sous illuminant standard D65/10°, permettant l'acquisition de spectres dans le domaine [400-700] nm avec une résolution de 10 nm. La surface analysée est un disque d'un diamètre de 6 mm.

II.1.3. Diffraction de rayons X

II.1.3.1. Principe

En l'absence de liant organique, les échantillons de matière picturale sont constituées de grains généralement polycristallins. Les méthodes basées sur la diffraction d'une onde incidente par les plans réticulaires sont donc particulièrement appropriées pour obtenir les premières informations sur la composition minéralogique des micro-prélèvements. Dans le cas de la diffraction des rayons X, la méthode des poudres est valide si on considère que les cristaux présentent des orientations spatiales aléatoires et que leur nombre important assure une distribution statistique désordonnée*.

Pour rappel, le phénomène de diffraction repose sur l'interférence des ondes réfléchies par les plans réticulaires successifs du matériau cristallin. La loi de Bragg, qui exprime les conditions de la diffraction, permet de déduire de la position des pics les distances réticulaires caractéristiques:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (2.3)$$

d_{hkl} représente la distance réticulaire associée à la famille de plans (hkl), θ_{hkl} l'angle de diffraction correspondant, n l'ordre de diffraction ($n=1,2,\dots$), et λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

Pour le premier ordre de diffraction ($n=1$), la condition de Bragg peut être réalisée si la longueur d'onde du rayonnement incident est de l'ordre de grandeur des distances réticulaires, soit quelques angströms. Expérimentalement, on utilise généralement un tube à anticathode métallique émettant les raies caractéristiques du métal ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$). L'émission β est absorbée par un filtre[†] transparent aux raies α . Par ailleurs, la proximité des deux raies α permet l'approximation d'une émission monochromatique $K\alpha$ de longueur d'onde intermédiaire.

Dans le cas des composés majeurs, il est possible d'interpréter les diffractogrammes en termes d'informations qualitatives et semi-quantitatives. Cependant, la méthode des poudres perd sa validité pour les composés cristallins mineurs. D'une part, ceux-ci contribuent d'autant moins au signal global que leur proportion est faible, ce qui est source d'incertitude sur le calcul de la position et de l'intensité des pics ; d'autre part le faible nombre de cristallites accentue les phénomènes liés à leur orientation préférentielle, tels que l'absence de certains pics ou le non-respect des intensités relatives théoriques.

* On verra par la suite que des problèmes liés à l'orientation préférentielle des cristallites peuvent survenir du fait de la petite taille ou du mode de préparation des échantillons.

[†] en nickel dans le cas d'un tube en cuivre.

II.1.3.2. Matériel employé

II.1.3.2.a. Acquisition des diffractogrammes

L'ensemble des analyses par DRX ont été effectuées sur un appareil de marque Panalytical (modèle X'Pert Pro MPD) en configuration Bragg-Brentano dite « $\theta-\theta$ », équipé d'une anticathode de cuivre ($K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$). La surface de l'échantillon, immobile, est placée à hauteur de l'axe de rotation du goniomètre.

Le faisceau de rayons X et le guide de détection du rayonnement réfléchi se déplacent simultanément d'un angle $\theta(t)$, symétriquement à la normale à l'échantillon (figure II-3). Dans les conditions typiques d'utilisation, le balayage angulaire s'effectue entre 5° et $75^\circ 2\theta$, ce qui correspond à des distances réticulaires limites de $8,7 \text{ \AA}$ à $1,2 \text{ \AA}$ respectivement.

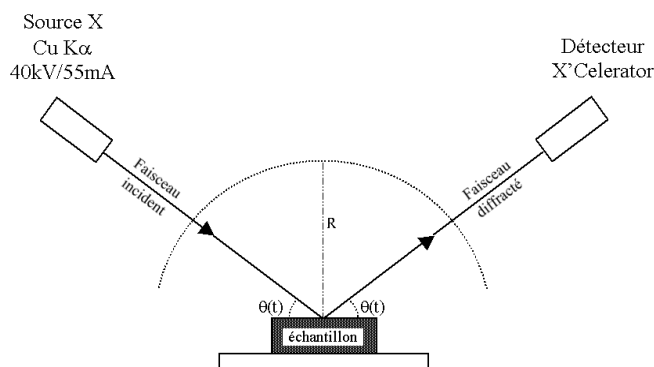


Figure II-3: Schéma du principe de l'analyse d'un échantillon massif en Diffraction de Rayons X en configuration "Bragg-Brentano" $\theta-\theta$.

Pour la caractérisation de pigments et des autres produits de référence en quantités suffisantes, les poudres ont été déposées sur des lames de verre, sur une surface d'environ 1 cm^2 , ou dans un porte-échantillon en aluminium d'une contenance approximative de $0,3 \text{ cm}^3$. Des éléments d'optique (fentes anti-diffusion, fentes de Soller, fentes anti-divergence, masques métalliques) ont été sélectionnés pour éviter l'interaction du faisceau avec le support de l'échantillon.

L'analyse de la surface des prélèvements et des coupes stratigraphiques a nécessité l'usage d'un dispositif de collimation des rayons X, comportant un mono-capillaire en silice amorphe de $100 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. La surface d'interaction du faisceau avec l'échantillon correspond dans ce cas, selon une bonne approximation, à une ellipse dont les dimensions axiales sont données par les formules suivantes (d'après la notice de l'appareil).

$$L(\text{mm}) = [d + \delta \cdot (R - f)] / \sin \theta \quad (2.4)$$

$$l(\text{mm}) = d + \delta \cdot (R - f) \quad (2.5)$$

d : diamètre du mono-capillaire (μm), R : rayon du goniomètre, f : distance entre le point de focalisation des rayons X à la sortie du tube et l'extrémité du mono-capillaire, θ : angle incident entre le faisceau et la surface de l'échantillon, δ : divergence axiale du faisceau (radians).

Dans les conditions normales d'acquisition ($d = 0,100$ mm; $R = 240$ mm; $f = 232$ mm; $\delta \approx 5,236 \cdot 10^{-3}$ rad), on obtient les expressions simplifiées suivantes :

$$L(\mu\text{m}) \approx 142/\sin\theta \quad (2.6)$$

$$l(\mu\text{m}) \approx 142 \quad (2.7)$$

L'étalement du faisceau suivant l'axe longitudinal varie donc comme l'inverse du sinus de l'angle incident (figure II-4).

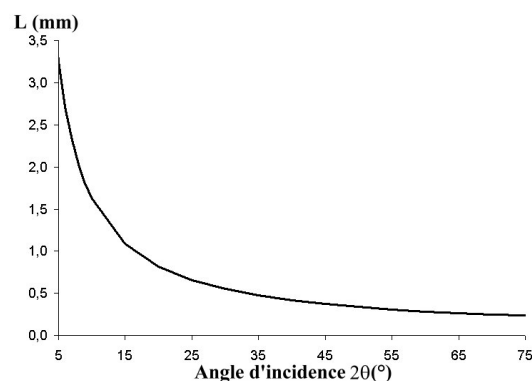


Figure II-4: Etalement longitudinal du faisceau de rayons X (capillaire de $100 \mu\text{m}$ de diamètre) sur un échantillon plan en fonction de l'angle d'incidence 2θ .

La zone analysée a une surface moyenne d'environ $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, soit 1000 fois moins qu'en mode « macroscopique ». Pour un matériau donné, l'intensité de la diffraction est directement proportionnelle à la surface irradiée. L'analyse de surfaces aussi petites nécessite donc de disposer d'un système de détection performant. Sur le système utilisé, la technologie *Real Time Multiple Strip* (RTMS) est basée sur la détection simultanée du signal par les 128 canaux d'une barrette de photodiodes, couvrant un intervalle angulaire de $2,12^\circ$.

II.1.3.2.b. Interprétation des diffractogrammes

Traitement des données - Identification de phases

La détermination de la position des pics, les calculs de lissage, de suppression de la ligne de base et de la suppression de l'effet de dédoublement des pics* ont été effectués par le logiciel *X'Pert Graphics & Identify* de Panalytical. La déconvolution et les calculs d'aires de pics ont été réalisés grâce au logiciel *Profit* de Panalytical†. L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison avec les données de la base du Joint Committee for Powder Diffraction Files (JCPDF).

* dû à la présence des deux longueurs d'onde incidentes $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre

† Les pics sont ajustés par des fonctions de distribution de type Pearson VII : $f(\theta) = [1 + K^2 (\theta - \theta_0)^2 / M]^{-M}$.

La largeur du pic dépend de K ; $M = 1$: profil de type Cauchy ; $M = 2$: type Lorentzien ; $M = \infty$: type Gaussien (Prevey, 1986).

Reproductibilité des analyses

Dans le cas des essais de vieillissement artificiel, les transformations minéralogiques ont été mises en évidence grâce à la comparaison des diffractogrammes avant et après les tests. Il était donc nécessaire de vérifier la reproductibilité des analyses dans des conditions d'acquisition identiques.

Un mélange de composition connue (98% massiques Pb_3O_4 + 2% Massicot β -PbO) a été analysé à trois reprises avec les paramètres d'acquisition suivantes : Cu-K α (1,54184 Å), [5 -75]°2 θ , 0,0174°2 θ /pas, 30 sec./pas, temps total 15 min. Dans le domaine angulaire complet, les trois diffractogrammes obtenus présentent deux à deux des coefficients de corrélation de 0,9946 en moyenne, soit une écart moyen inférieur à 0,6%. Des coefficients de corrélation ont également été calculés dans des domaines angulaires correspondant à quatre pics intenses du massicot, montrant que la reproductibilité des analyses était satisfaisante pour un élément mineur (*tableau II-2*).

Famille de plans	Position du pic (°2 θ)	I _{relative} (JCPDF)	Domaine angulaire (°2 θ)	Coefficient de corrélation moyen	Erreur moyenne sur l'intensité absolue (%)
(111)	29,08	100	[28,88-29,38]	0,873	12,4
(020)	30,31	24	[30,11-30,51]	0,962	11,2
(131)	53,10	28	[52,85-53,35]	0,751	11,8
(311)	56,02	28	[55,62-56,42]	0,958	1,6

Tableau II-2: Evaluation de la reproductibilité des analyses par DRX sur poudre par calcul des coefficients de corrélation des pics du massicot présent dans un mélange Pb_3O_4 98% + β -PbO 2% analysé trois fois consécutives.

Interprétation semi-quantitative des diffractogrammes

De nombreuses méthodes ont été élaborées pour interpréter en termes quantitatifs les diffractogrammes sur poudres multiphasées. La plupart sont basées sur le calcul du « RIR » (rapport d'intensité de référence), défini comme le rapport de l'intensité du pic le plus intense de la phase considérée à l'intensité du pic le plus intense d'un standard analysé dans les mêmes conditions (généralement le corindon Al_2O_3).

Ces méthodes permettent d'établir des facteurs correctifs afin de s'affranchir des différences d'absorption des rayons X par les différentes phases présentes dans un mélange. Elles supposent cependant que les poudres analysées présentent des caractéristiques granulométriques homogènes et que les cristallites présentent une orientation parfaitement aléatoire. La préparation de l'échantillon, qui doit présenter une bonne planéité, peut favoriser l'orientation préférentielle des cristallites. En conséquence, les intensités relatives des pics d'un composé donné ne coïncident pas avec les intensités théoriques données par les fiches JCPDF standard.

Dans le cadre de ce travail, il a été considéré que la diminution de l'intensité relative d'un pic est compensée par l'augmentation d'un pic correspondant aux réflexions sur une autre famille de plans réticulaires. Le rapport de la somme des aires de pics à la somme des intensités théoriques correspondantes est donc, en première approximation, proportionnelle à la concentration du composé donné dans le mélange multiphasé. Dans ce cas, la fraction massique d'un composé dans un mélange peut être évaluée par le rapport suivant :

$$r_c = \frac{\sum_p A_p^c / \sum_p I_p^c}{\sum_c [\sum_p A_p^c / \sum_p I_p^c]} \quad (2.8)$$

$\sum A_p^c$ représente la somme des aires des pics expérimentaux du composé c et $\sum I_p^c$ la somme des intensités relatives théoriques des pics de diffraction du composé c , données par les fiches JCPDF.

Du fait du recouvrement possible entre les pics des différents composés présents dans un mélange, ce calcul ne peut généralement pas être appliqué à l'ensemble des pics de diffraction des phases identifiées présents dans le domaine angulaire usuel. Pour un composé donné, la somme des aires de pics est alors pondérée par le rapport des intensités théoriques des pics considérés à la somme des intensités théoriques présents dans l'intervalle angulaire complet.

Cette méthode a été appliquée à l'interprétation semi-quantitative de diffractogrammes obtenus avec des mélanges β -PbO (massicot)/Pb₃O₄ de proportions connues ($x_{\text{PbO}} = 1\%$ à 100% massiques). Les calculs ont été menés sur deux pics du massicot (réflexions 111 et 020) et cinq pics de Pb₃O₄ (211, 220, 112, 202, 213) ne présentant aucun recouvrement. L'aire de chaque pic a été déterminée, après indexation par une fonction de type Pearson VII, à l'aide du logiciel 'Profit' de Panalytical. Le tracé du graphique $r_{\text{PbO}} = f(x_{\text{PbO}})$ révèle une bonne concordance entre la fraction calculée à l'aide de la formule ci-dessus (2.8) et la fraction massique réelle (figure II-5).

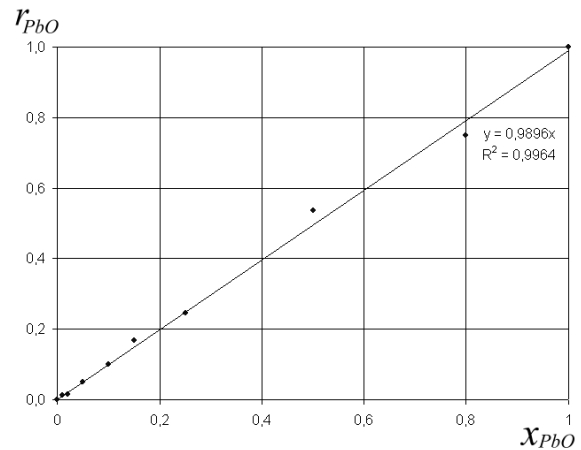


Figure II-5: Valeurs calculées du rapport r_{PbO} en fonction de la fraction massique réelle du massicot x_{PbO} dans les mélanges β -PbO/Pb₃O₄.

Loi de Scherrer- Taille apparente des cristaux

Dans certains cas (poudres homogènes en quantité abondante), la taille moyenne apparente des cristallites (ou taille des domaine cohérents) a été évaluée grâce à l'équation de Scherrer (équation 2.9).

$$T = 57,3 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2.9)$$

T est la taille moyenne des cristallites, λ la longueur d'onde de travail, β la largeur à mi-hauteur du pic considéré à l'angle θ .

II.1.3.3. Limitations

Les principales limites de cette méthode d'analyse résident d'une part dans sa faible résolution spatiale, associée aux dimensions de l'ellipse d'interaction, et d'autre part dans les erreurs expérimentales systématiques. Ces dernières sont directement liées à la nature de l'échantillon (composition chimique, texture). La « profondeur de pénétration » du faisceau de rayons X dépend d'un grand nombre de paramètres, tels que la composition du matériau analysé, l'angle d'incidence et les caractéristiques énergétiques du faisceau (longueur d'onde, tension et courant d'extraction, ...). Elle est définie comme l'inverse du coefficient d'absorption linéaire μ , et diminue avec le numéro atomique du matériau irradié.

Dans le cas des composés plombifères, fortement absorbants, on estime à quelques micromètres cette grandeur caractéristique. L'erreur liée à la transparence du spécimen, correspondant à l'élargissement d'un pic de $\Delta_a(2\theta)$, est défini par la formule :

$$\Delta_a(2\theta) = \sin(2\theta)/2\mu R \quad (2.10)$$

μ représente le coefficient d'atténuation linéaire et R le rayon du cercle de diffraction.

Par ailleurs, la précision angulaire du signal (position et largeur des pics de diffraction) dépend, outre de la nature et de la taille des cristaux, des incertitudes sur la position de l'échantillon. L'écart à la géométrie parfaite de la surface analysée* entraîne un élargissement artificiel des pics ; l'écart à la position centrale Δz entraîne un décalage des pics $\Delta p(2\theta)$, augmentant avec l'angle de diffraction, conjointement à une perte de l'intensité absolue des rayons diffractés.

$$\Delta p(2\theta)_{\text{rad}} = 114.6 \Delta z \cos(\theta)/R \quad (2.11)$$

II.1.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

Afin de compléter la caractérisation cristallographique par diffraction de rayons X, des analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été mises en œuvre selon deux protocoles expérimentaux.

Des analyses globales de prélèvements de matière picturale ont été obtenues en transmission sur pastilles KBr de 13 mm de diamètre. Les pastilles ont été préparées par broyage manuel de 1 mg de matière picturale et 200 mg de KBr et compactage avec une presse hydraulique†. Les spectres ont été acquis sur un appareil de marque Perkin-Elmer (modèle Spectrum 2000) entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

* En toute rigueur, la surface de l'échantillon doit être sphérique, avec un rayon de courbure égal au rayon du cercle de focalisation.

† La presse, de marque Perkin-Elmer, est munie d'une pompe à vide; le pressage est effectué pendant 5 minutes à 50 kN puis 10 minutes à 10 kN.

Par ailleurs, des analyses locales non-destructives ont été réalisées en surface des échantillons bruts ou des coupes stratigraphiques grâce à un microscope couplé au spectromètre. Les spectres sont obtenus en réflexion totale atténuée (ATR) grâce à un cristal de Germanium. La surface analysée correspond à une fenêtre carrée de 100 μm de côté environ.

Dans les deux cas, cette méthode s'est avérée peu adaptée à la caractérisation des prélèvements de matière picturale. D'une part, les différents oxydes de plomb susceptibles d'être présents dans les échantillons (PbO , Pb_3O_4 , PbO_2) se caractérisent par des bandes d'absorption d'intensité relativement faible et situées dans le domaine des basses fréquences, non accessibles en mode "ATR" (Kamori *et al.*, 1967). D'autre part, la méthode ATR ne permet pas d'effectuer des analyses à une échelle suffisamment fine pour distinguer les différentes strates de la couche picturale. Enfin, la préparation des échantillons par broyage pour les analyses en transmission sur pastille KBr, favorisant un affinement des bandes (McDevitt *et al.*, 1964), peut provoquer des transformations indésirables par effet mécano-chimique (Zyrianov *et al.*, 2001).

II.1.5. Micro-spectrométrie Raman

La micro-spectrométrie Raman a connu un essor récent dans le domaine des recherches qui concernent les matériaux du patrimoine culturel et artistique (Couprie, 2000). Dans le cas des œuvres peintes, cette méthode est généralement dédiée à la caractérisation des matériaux inorganiques constitutifs des couches colorées (Burgio *et al.*, 1997). Plus récemment, la détermination de la nature des liants organiques et des vernis utilisés en peinture a également été tentée par cette méthode (Vandenabeele *et al.*, 2000).

II.1.5.1. Principe théorique

Du point de vue de la mécanique classique, un rayonnement et la matière peuvent interagir de différentes manières : absorption, réflexion, transmission, diffusion élastique (Rayleigh), diffusion inélastique (Raman). Dans ce dernier cas, des transferts d'énergie (positifs ou négatifs) se produisent entre le rayonnement et le matériau diffusant (*figure II-5*). La fréquence des photons diffusés présente donc des décalages par rapport à leur fréquence initiale :

$$\nu_i = \nu_0 \pm \Delta\nu_1 ; \nu_0 \pm \Delta\nu_2 ; \dots ; \nu_0 \pm \Delta\nu_n \quad (2.12)$$

Une transition est active en Raman si le mouvement induit par l'excitation (vibration, rotation) entraîne une modification de la polarisabilité de l'édifice poly-atomique. Un matériau réagit à l'excitation laser en renvoyant une radiation constituée de la composante Rayleigh et de la composante Raman, seule porteuse d'information sur la composition du matériau, mais d'une intensité environ 10^6 fois plus faible que la diffusion élastique.

La spectrométrie Raman, dans le cas général, est basée sur la mesure des décalages ($\nu_i - \nu_0$) entre les pics de diffusion Raman Stokes et la longueur d'onde d'excitation (*figure II-6*). Pour des raisons pratiques, les spectres sont généralement exprimés en fonction du nombre d'ondes $\bar{\nu}$.

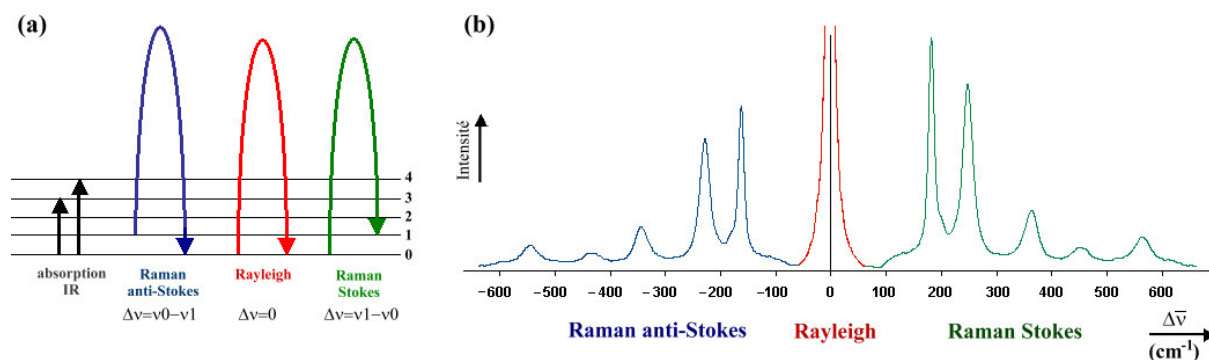


Figure II-6: (a) Représentation des transitions énergétiques induites par l'absorption infrarouge, la diffusion élastique (Rayleigh) et les diffusions inélastiques anti-Stokes et Stokes. (b) Allure générale d'un spectre complet de diffusion Raman.

II.1.5.2. Matériel employé

Deux systèmes ont été employés pour la caractérisation des produits de référence, des micro-prélèvements de matière picturale, ainsi que des éprouvettes expérimentales :

-**Système Jobin-Yvon T64000** de l'Institut de Physique du Globe de Paris, équipé d'un triple monochromateur à réseau et fonctionnant avec deux sources Laser (Kr^+ à 647,1 nm, puissance maximale sur l'objet : 150 mW ; Ar^+ à 514 nm, puissance max. sur l'objet : 200 mW).

-**Système Renishaw inVia** du Laboratoire du Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine, équipé d'un filtre de type « Notch » (absorbant le signal Raman de 0 à 100 cm⁻¹) et d'un monochromateur à réseau holographique, fonctionnant avec une source Ar^+ émettant à 514 nm ($P_{\text{max.}} = 100$ mW) ou une source Proche Infrarouge (diode Nd :YAG émettant à 785 nm, $P_{\text{max.}} = 500$ mW)

Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope photonique, ce qui permet l'observation et le choix de la zone à analyser. Les objectifs usuels (x10, x20, x50, x100) permettent de limiter la zone d'interaction à un disque de quelques micromètres de diamètre (3 μm environ avec une optique x50) ou, dans le cas du Laser Proche IR (système Renishaw), à une bande d'environ 30 μm x 4 μm avec l'objectif x50. Pour les deux systèmes employés, des jeux de filtres neutres permettent d'ajuster la puissance du laser sur l'objet. Par ailleurs, le système optique absorbe lui-même une partie du flux incident. Cette part est estimée à 90% environ dans le cas du système Jobin-Yvon*, et 50% environ pour le système Renishaw†. Enfin, le signal est décomposé par un système de monochromateurs à réseau holographique puis détecté par un capteur CCD refroidi par effet Peltier.

* D.Neuville, communication privée (2003).

† Valeur estimée par le constructeur.

II.1.5.3. Cartographie Raman

L'utilisation d'une platine motorisée a permis, avec le système Renishaw, de réaliser des cartographies avec un pas latéral de 1 ou 2 μm . Cette méthode, qui fournit une image semi-quantitative de la répartition d'un composé donné, est basée sur le calcul de l'intensité intégrée d'un ou plusieurs pics de référence. Une méthode plus pertinente consiste à pondérer les intensités intégrales obtenues pour chaque spectre avec le coefficient de corrélation calculé dans l'intervalle considéré entre les spectres expérimentaux et le spectre de référence. Les valeurs obtenues sont converties en niveaux de gris et reportées dans la carte finale, les teintes claires étant par convention associées aux fortes intensités de pics (figure II-7).

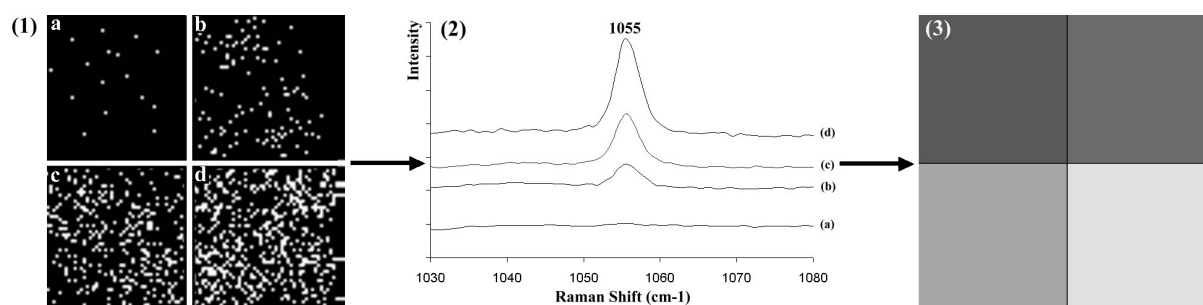


Figure II-7: Principe de la cartographie Raman (2 x 2 points) d'un échantillon hétérogène basé sur le calcul de l'aire d'un pic de référence. (1) Représentation schématisée de la répartition du composé de référence (représenté en blanc). (2) Spectres obtenus dans les quatre cellules (pic principal à 1055 cm^{-1}). (3) Carte de répartition semi-quantitative obtenue après calcul des intensités intégrées dans l'intervalle [1030-1080] cm^{-1} .

Afin de s'affranchir des perturbations liées aux possibles micro-reliefs des coupes stratigraphiques et lames minces, un système de focalisation automatique a été employé pour chaque mesure ponctuelle. Pour cela, des déplacements successifs de l'échantillon suivant la cote Z sont appliqués dans l'intervalle [-10 μm ; 10 μm], avec un pas de 1 μm , de part et d'autre d'une position de départ approximative Z_0 . Une fonction de mérite, associée à la densité du flux lumineux réfléchi par l'échantillon, est calculée sur tout l'intervalle et ajustée par un profil de type Gaussien. La cote optimale, correspondant au plan focal, est déterminée par le calcul du maximum de la fonction (figure II-8).

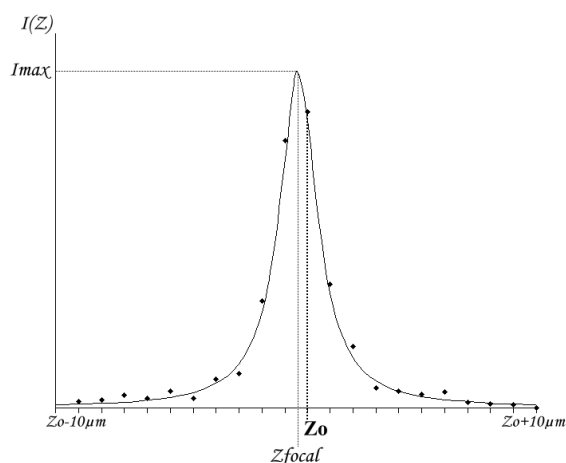


Figure II-8: Détermination de la position verticale optimale de l'échantillon (plan focal) par calcul du maximum d'intensité du flux laser réfléchi.

II.1.5.4. Limitations

Simultanément aux phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman, une partie du rayonnement incident est absorbé par l'échantillon, entraînant un échauffement pouvant induire des transformations chimiques. Cet échauffement est d'autant plus intense que le matériau est absorbant, ce qui dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels la fréquence d'excitation, la couleur du matériau et sa densité sont les plus significatifs.

Comme l'ont montré Smith *et al.* en 2001, les oxydes de plomb sont très sensibles à l'irradiation Laser. L'acquisition de spectres Raman avec un faisceau incident de puissance excessive peut induire des transformations de phase par thermo-réduction et fausser les résultats. Un exemple de « misidentification » lié à ce problème est illustré par les analyses *in situ* par Andaló *et al.* en 2001 des pigments utilisés par Botticelli pour la réalisation du *Triumpho d'Amore* (1480-1500). En comparant les spectres obtenus dans différentes zones de la surface picturale avec les spectres de composés de référence, les auteurs ont conclu à la présence de massicot β -PbO et de plattnérite β -PbO₂.

Il est apparu que les spectres de PbO₂ (référence) comme de la couche picturale étaient en fait ceux des produits de dégradation. Il est donc primordial de connaître *a priori* les conditions dans lesquelles les composés susceptibles d'être présents dans un échantillon donné peuvent être analysés sans subir d'altération. Pour un matériau donné, les conditions de dégradation dépendent de la longueur d'onde d'irradiation, de la surface irradiée, de la puissance reçue et de la durée d'exposition.

Dans le cas des composés du plomb et de l'oxygène, une augmentation d'énergie entraîne des pertes d'oxygène correspondant à la formation successive, à partir de PbO₂, des composés suivants (Burgio *et al.*, 2001a) :



Des analyses préliminaires de différents composés du plomb ont donc été réalisées afin de déterminer les paramètres d'acquisition optimaux et d'obtenir des spectres de référence. Les paramètres d'acquisition (longueur d'onde du Laser, puissance sur l'échantillon, temps de comptage et type d'objectif) ont été choisis pour maximiser le signal Raman détecté sans pour autant qu'une dégradation soit induite (voir II.2). Les spectres Raman et les diffractogrammes sur poudre obtenus à l'issue de cette étude préliminaire sont présentés dans l'Annexe 2.

II.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un outil d'observation basé sur l'interaction d'un faisceau électronique incident, d'un diamètre de 1 μm environ, avec la surface d'un échantillon. Dans le système utilisé pour cette étude (MEB Jeol 6320 F), les électrons sont produits par une cathode froide à effet de champ. Les électrons sont extraits, accélérés et focalisés à la surface de l'échantillon par un système d'éléments électromagnétiques. Le balayage de la surface est assuré par des bobines de déflexion. Parmi les nombreuses interactions se produisant sous le faisceau incident (*figure II-9*), deux effets ont été exploités pour la formation des images électroniques.

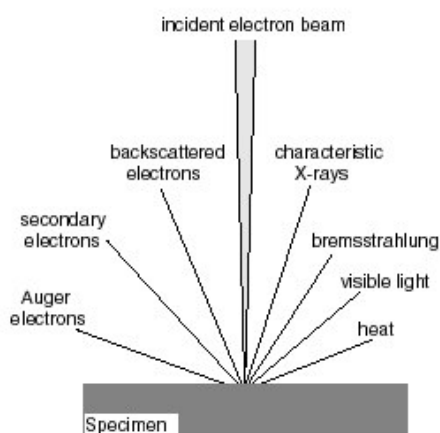


Figure II-9: Représentation des différentes interactions se produisant sous le faisceau d'électrons primaires au Microscope Electronique à Balayage.

Les électrons secondaires, peu énergétiques, sont issus d'une interaction inélastique. Ils forment des images dont le contraste est lié à la topographie de l'échantillon. Cette méthode n'est donc pas appropriée pour l'observation de sections polies.

Les observations au MEB sont généralement couplées à un système d'analyse chimique élémentaire par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Dans le cadre de ce travail, cette technique n'a pas permis de distinguer les différents composés plombifères présents dans les couches picturales altérées. En effet, la forte absorption par les atomes de plomb des rayons X émis par les composés légers (O, S, ...) exclue le traitement quantitatif des spectres à l'aide des algorithmes conventionnels. Par ailleurs, la proximité des pics d'émission du plomb (2,485 eV pour la raie $M\alpha$) et du soufre (2,472 eV pour la raie K) ne permet pas la déconvolution spectrale qui permettrait de discerner ces deux éléments.

Lorsque l'échantillon présente une bonne planéité, la détection des électrons rétro-diffusés permet la formation d'images de contraste de composition chimique. Le rendement de rétro-diffusion des électrons dépend principalement du numéro atomique moyen du matériau irradié. Des expressions analytiques ont été déduites de mesures expérimentales pour exprimer, dans le cas de matériaux homo-nucléaires purs, le rendement de rétro-diffusion des électrons en fonction du numéro atomique Z . Love *et al.* (1978) ont proposé l'expression générale suivante:

$$R \approx -0,0254 + 0,016 Z - 1,86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8,3 \cdot 10^{-7} Z^3 \quad (2.14)$$

Dans le cas des composés polyatomiques hétéro-nucléaires, on définit un « numéro atomique moyen » :

$$\langle Z \rangle = \sum n_i \cdot Z_i / \sum n_i \quad (2.15)$$

On associe donc à un composé donné un rendement moyen d'émission d'électrons rétrodiffusés. Sur la base de ce modèle, les rendements de différents composés du plomb ont été calculés (*tableau II-3*).

Composé	Formule	$\langle Z \rangle$	R (%)
litharge/massicot	$\alpha\text{-PbO}/\beta\text{-PbO}$	76,7	48,8
minium	Pb_3O_4	75,1	48,5
galène	PbS	73,1	48,1
plattnérite/scrutinyite	$\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2$	72,3	47,9
hydrocérusite	$2\text{PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2$	67,2	46,8
cérusite	PbCO_3	65,2	46,4
anglésite	PbSO_4	59,4	44,9

Tableau II-3: Rendement de rétro-diffusion des électrons de quelques composés inorganiques du plomb (basé sur Love et al., 1978).

Le schéma suivant traduit en niveaux de gris les intensités relatives de rétro-diffusion des électrons des différents composés présentés auparavant, selon le modèle de Love *et al.* (1978). Il illustre la possibilité de faire la distinction entre oxydes, carbonates et sulfate de plomb, grâce au choix du gain d'amplification du détecteur d'électrons rétrodiffusés.

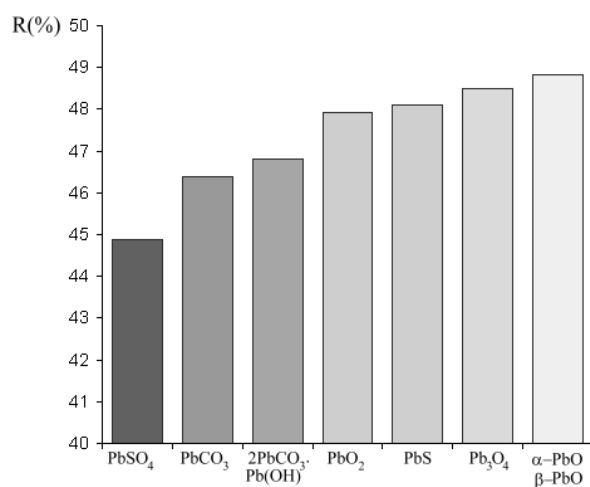


Figure II-10: Représentation en niveaux de gris du rendement de rétro-diffusion des électrons (R, %) par quelques composés inorganiques du plomb (valeurs théoriques calculées d'après Love et al., 1978).

II.1.7. Microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde

Les analyses ont été menées dans le cadre de l'étude du vieillissement naturel du Minium en peinture murale (quatrième Partie). Afin de pallier les limites de l'analyse élémentaire associée au microscope électronique à balayage, des cartographies atomiques ont été réalisées sur les coupes transversales de chaque micro-prélèvement. Contrairement à l'analyse EDS, la spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde permet notamment de distinguer les pics caractéristiques du plomb et du soufre.

Les distributions du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium ont été déterminées avec un pas latéral de $1\ \mu\text{m}^*$, au sein de la couche picturale de chaque échantillon. Pour chaque point analysé, l'intensité des pics de l'élément considéré est convertie en niveau de gris, la clarté étant proportionnelle au nombre de coups détectés. En première approximation, celui-ci est considéré comme proportionnel à la fraction massique de l'élément dans le volume analysé de l'échantillon[†].

Un appareil de marque Cameca (SX100)[‡] a été utilisé dans les conditions expérimentales suivantes : Tension d'accélération : 15 kV ; Courant de sonde : 15 à 45 nA (filament W) ; Cristaux LPET, PET, PCO[§]. Temps de comptage (détecteur proportionnel à flux de gaz) : 50 ms/pas ; 1 à 5 accumulations.

II.1.8. Microscopie électronique en transmission (MET)

II.1.8.1. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) est l'une des rares méthodes permettant l'observation d'objets avec une échelle d'analyse de l'ordre de quelques angströms. Elle permet l'observation d'échantillons d'une taille très réduite (inférieure à 1mm de côté), avec des grossissements allant jusqu'à $\times 500000$. Les images MET sont obtenues par la détection sur un écran fluorescent ou un film photographique des électrons transmis et diffractés par la zone sélectionnée de l'échantillon. Celui-ci doit donc être suffisamment « transparent » aux électrons. On admet généralement que les meilleures conditions d'observation sont obtenues avec des épaisseurs inférieures à 100 nm environ pour une tension d'accélération de 200kV. Outre les déterminations morphologiques, l'imagerie d'électrons transmis permet la caractérisation structurale des micro-cristaux par indexation des clichés de micro-diffraction électronique comparés à ceux obtenus avec des composés cristallins de référence. Cette technique a récemment été appliquée à l'étude de prélèvements de matière picturale (Barba *et al.*, 1995 ; Lins *et al.*, 2002).

Le MET^{**} du CRMCN^{††}, employé au cours de cette étude, est muni d'un système d'analyse chimique par spectroscopie d'émission de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permettant une quantification des éléments chimiques détectés. Une étude récente a cependant montré la difficulté de calibrer le détecteur en présence d'un élément lourd tel que le plomb et d'oxygène (Marfaing, 2000). En effet, les facteurs de correction d'absorption des rayons X (*k-facteurs*) présentant une variabilité expérimentale très élevée pour les matériaux de référence analysés (PbO, Pb₃O₄), ce qui limite les possibilités d'interprétation quantitative des spectres.

* Dans le cas des composés « lourds », la taille approximative du volume d'interaction est de 5 micromètres.

† En toute rigueur, l'interprétation quantitative des spectres nécessite des calculs de correction dépendants des numéros atomiques (Z), de l'absorption des rayons X (A) et de l'émission de rayons X par fluorescence (F).

‡ Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.

§ utilisés pour la détection des pics Pb (M α), S (K α) et Ca (K α), et O (K α) respectivement.

** Jeol 2000FX.

†† Centre de Recherche sur la Matière Condensée et les Nanomatériaux.

II.1.8.2. Préparation des échantillons

Plusieurs méthodes de préparation ont été employées pour permettre l'observation des phases minérales présentes dans l'un des micro-prélèvements de peinture murale.

II.1.8.2.a. Dépôt goutte

La méthode la plus simple pour préparer des spécimens cristallins pour une observation au MET consiste à déposer, sur le film de carbone d'un porte-échantillon, les grains prélevés manuellement sur l'échantillon. La poudre, en très faible quantité, est mise en suspension puis sédimentée dans une goutte d'eau ultra pure, qui est ensuite transférée sur le porte échantillon (*figure II-11*). L'adhésion des grains sur le film de carbone est assurée par des forces électrostatiques, après évaporation totale de la phase aqueuse.

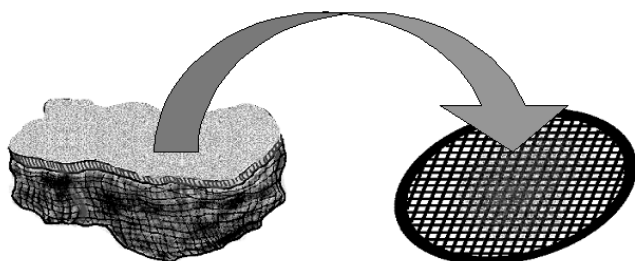


Figure II-11: Micro-prélèvement de matière picturale et transfert sur un porte-échantillon pour MET par la technique du dépôt-goutte.

Du fait de la faible quantité de matière et de l'hétérogénéité des échantillons, la nature des grains prélevés est difficilement contrôlable. Par ailleurs, le dépôt par évaporation de la phase aqueuse favorise la formation d'agrégats, ainsi que la migration des grains vers les bords extérieurs de la membrane de carbone. Pour ces raisons, la transparence du spécimen aux électrons n'est pas toujours assurée.

II.1.8.2.b. Amincissement ionique par PIPS (Precise Ion Polishing System®)

L'abrasion ionique à l'aide d'un « PIPS » est couramment employée dans les domaines de la micro-électronique ou de la géologie. Le bord de l'échantillon, préparé sous forme de lame mince, est abrasé par deux faisceaux ioniques opposés entraînant la formation d'un biseau dont l'extrémité est transparente aux électrons. Les essais d'amincissement ont été réalisés sur un appareil PIPS Gatan 691 comportant deux canons ioniques à argon (*figure II-12*).

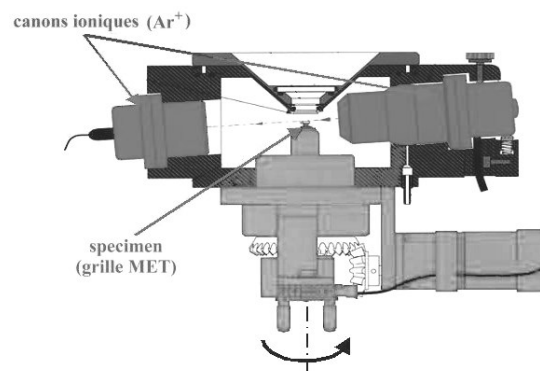


Figure II-12: Représentation schématique du corps central du PIPS.

Deux fragments de matière picturale sont enrobés, faces extérieures en contact, dans une résine de dureté comparable à celle des échantillons*. L'ensemble est coupé transversalement à la surface de la couche picturale pour former une section polie, qui est fixée sur une lame de verre avec une colle thermo-fusible. La section est amincie jusqu'à une épaisseur approximative de 30 μm . L'échantillon est enfin transféré sur un porte-échantillon pour MET de type « slot » (*figure II-13*).

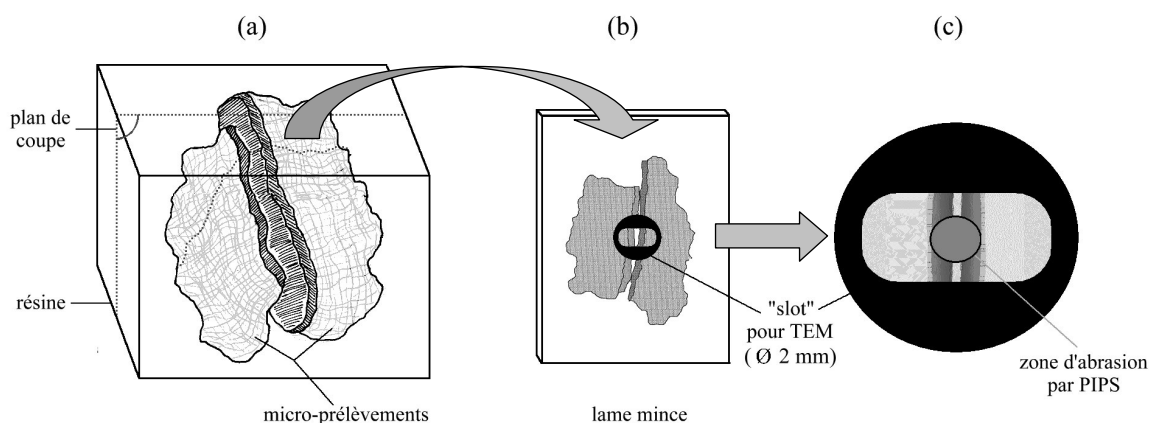


Figure II-13: Préparation d'un échantillon avant l'aminçissement ionique par PIPS. (a) Enrobage des micro-prélèvements et coupe transversale. (b) Transfert de la coupe sur un support de verre et fabrication d'une lame mince (30 μm). (c) Transfert sur un porte échantillon de type "slot" pour TEM.

II.1.8.2.c. Extraction de lames ultra-minces par Focused Ion Beam.

Le FIB est un système à faisceau d'ions gallium (Ga^+) focalisé qui permet le micro-usinage d'un matériau simultanément à son observation par imagerie électronique et ionique. Le balayage de la surface de l'échantillon par le faisceau ionique induit l'émission d'électrons donnant une image de la topographie de la surface. Le contraste de l'image obtenue est associé d'une part à la présence de reliefs, d'autre part aux différences de densité. Sur l'appareil utilisé (marque FEI, modèle FIB 200TEM[†]), la procédure de découpe est automatique ou semi-automatique. L'échantillon est carboné, afin d'éliminer l'accumulation de charges, puis placé dans une chambre sous vide ($P < 10^{-7}$ Pa). L'observation se fait généralement à un grandissement de $\times 10000$. La tension d'accélération des ions est de 30 kV.

Après repérage, une couche de platine est déposée sur la zone d'où sera extraite la lame (soit un rectangle d'environ $18 \times 4 \mu\text{m}^2$), afin de protéger celle-ci de l'implantation ionique (*figure II-14a*). Puis deux tranchées sont réalisées par des bombardements à forte énergie (courant ionique : 3 nA) de part et d'autre de cette zone (*figure II-14b*). Dans une seconde étape, la lame est amincie par des attaques à énergie plus faible (1 nA, puis 500 pA, 300 pA et finalement 70 pA) et suivant des fenêtres d'attaque de plus en plus fines (1/2 μm , puis 1/4, 1/10, 1/30 μm) (*figure II-14c*).

* Cette méthode dérive de la technique "cross-section" employée en micro-électronique.

[†] CP2M, Faculté de Saint Jérôme, Marseille.

Lorsque l'épaisseur voulue (≈ 120 nm) a été obtenue, la base inférieure et les bords de la lame doivent être découpés. L'échantillon est donc incliné (angle de 30° environ), et le faisceau concentré sur une ligne « verticale » est envoyé sur les bords de la lame. Celle-ci est ainsi détachée et piégée dans la cavité (*figure II-14d*). La lame est prélevée *ex situ* de son support grâce à un micro-manipulateur à micro-tube de verre, puis déposée sur le film de carbone d'une grille de MET (*figure II-14e*).

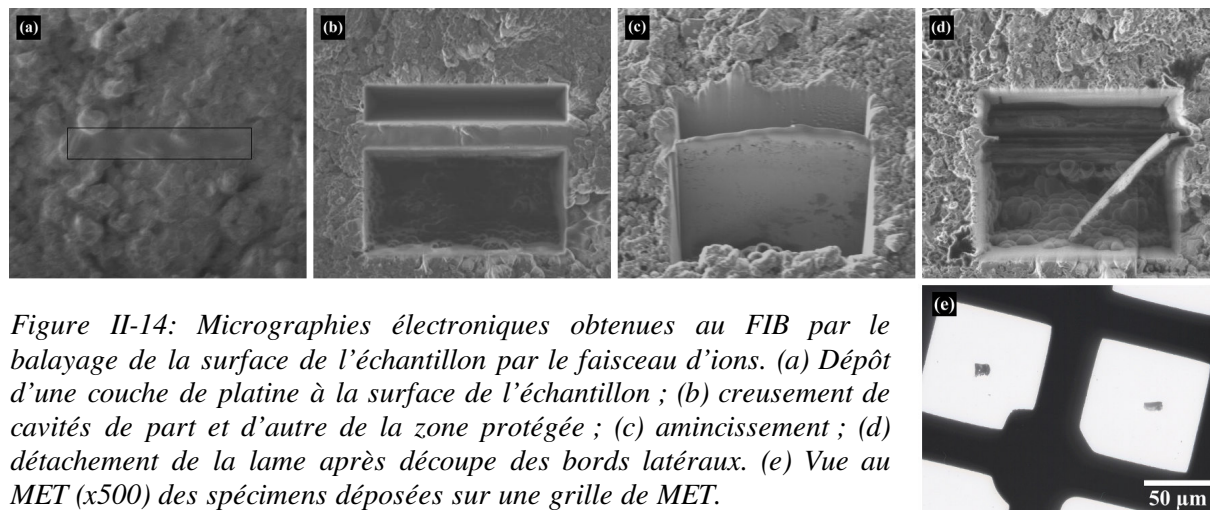


Figure II-14: Micrographies électroniques obtenues au FIB par le balayage de la surface de l'échantillon par le faisceau d'ions. (a) Dépôt d'une couche de platine à la surface de l'échantillon ; (b) creusement de cavités de part et d'autre de la zone protégée ; (c) amincissement ; (d) détachement de la lame après découpe des bords latéraux. (e) Vue au MET (x500) des spécimens déposés sur une grille de MET.

II.2. Matériaux employés : caractérisation et données analytiques de référence

Différents composés inorganiques du plomb ont été utilisés au cours de cette étude comme matériaux de référence, que ce soit pour la réalisation de peintures expérimentales ou l'obtention de données standard d'analyse.

Certains produits fournis par un fabricant de pigments (Laverdure, Paris) ou par l'entreprise Merck (produits de laboratoire) se sont révélés être des mélanges. Leur composition a été déterminée par diffraction de rayons X sur poudre (voir Annexe 2). La méthode d'interprétation semi-quantitative des diffractogrammes (voir II.1.3.2.b) a été employée pour estimer les proportions respectives des différents composés cristallins présents dans chaque mélange (*tableau II-4*).

Il est apparu que le Minium de marque Laverdure, ainsi que l'oxyde Pb_3O_4 de Merck, contiennent des quantités non-négligeables de protoxydes de plomb (massicot et/ou litharge). La « Litharge » de marque Laverdure est en fait constituée principalement de massicot, d'une petite quantité d'oxyde α - PbO (litharge) et d'hydroxy-carbonate $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$ (plumbonacrite).

La composition du Blanc de Plomb de marque Laverdure, utilisé au cours de certains tests, a été estimée par un calcul analogue à 90% d'hydrocérusite $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ et 10% de cérusite $PbCO_3$.

Produit		minium Pb ₃ O ₄			massicot β-PbO			litharge α-PbO			plumbonacrite		
		N	ΣI _p ^c	r	N	ΣI _p ^c	r	N	ΣI _p ^c	r	N	ΣI _p ^c	r
Minium	Laverdure	10	286	82	6	174	14	4	62	4	-	-	-
Massicot		-	-	ε	6	174	98	-	-	-	2	170	2
Litharge		-	-	ε	6	174	86	4	62	10	3	250	4
Red Lead(II,IV) oxide	Merck	10	286	90	6	174	5	4	62	5	-	-	-
Red Lead(II) oxide		-	-	-	10	221	84	4	153	10	4	270	6

Tableau II-4: Composition approximative des produits de référence employés au cours des tests chimiques, calculées sur la base de calculs d'aires de pics de diffraction. N : nombre de pics intégrés, correspondant à l'intensité théorique cumulée (ΣI_p^c); r = fraction massique calculée (ε : quantité trop faible pour être calculée).

Afin de disposer de produits de référence purs, des synthèses d'oxydes PbO_n (1 ≤ n ≤ 2) ont été menées par traitement thermique du dioxyde de plomb orthorhombique β-PbO₂ (plattnérite, de marque Merck). La composition minéralogique et la pureté des produits obtenus ont été vérifiés par diffraction de rayons X sur poudre (Annexe 2).

Un premier oxyde non stœchiométrique a été obtenu par cuisson à 410°C (pendant 6 heures. Le produit est constitué d'un poudre de couleur brun-rouge. Le diffractogramme correspond à la fiche JCPDF n° 76-1831 du composé monoclinique « Pb₂O_{3,333} », soit ou (Pb^{II}O)₃.(Pb^{IV}O₂). La cuisson ultérieure de cet oxyde pendant 6 heures à la température de 459°C a permis d'obtenir l'orthoplombate de plomb Pb₃O₄. Enfin, la cuisson à 616°C pendant 12 heures a donné lieu à la formation du monoxyde orthorhombique (β-PbO, massicot)*.

L'ensemble de ces composés, sous forme de poudres, a fait l'objet d'une étude préalable en micro-spectrométrie Raman. Les composés du plomb, en effet, sont susceptibles de subir des transformations lors de l'irradiation par le faisceau Laser (voir II.1.4.4). Les spectres des produits de référence ont été obtenus avec des paramètres expérimentaux (longueur d'onde, puissance, grandissement du microscope, temps d'acquisition) optimisés limitant le risque de dégradation. Les résultats de cette étude préliminaire sont présentés dans le *tableau II-5*.

* Températures mesurées à l'aide d'un thermocouple avec une précision de ± 0,1°C. Les fluctuations mesurées des températures de cuisson sont inférieures à 1°C environ.

Composé		P	t	G	ν_i (cm ⁻¹)
Lead(IV) oxide	Merck	0,2 mW	300 s	500x	518-
Red Lead(II) oxide		2 mW	5 s	500x	143++ ; 290+ ; 386+
Red Lead(II,IV) oxide		2 mW	5 s	500x	122++ ; 144-- ; 152- ; 223- ; 291-- ; 315- ; 390+ ; 459-- ; 481-- ; 550++
Massicot	Laverdure	5 mW	5 s	200x	143++ ; 290+ ; 385- ; 424--
Litharge		5 mW	5 s	50x	143++ ; 289+ ; 386- ; 425--
Minium		2 mW	5 s	500x	121++ ; 144+ ; 151+ ; 223- ; 235- ; 289- ; 314- ; 391+ ; 455- ; 549++
Blanc de plomb		10 mW	10 s	200x	125- ; 310-- ; 414-- ; 676- ; 1050++ ; 1054++
Pb ₃ O ₄	Synthèse	2 mW	20 s	500x	122++ ; 152,5 ; 224,5 ; 315 ; 391,5 ; 550,5s
Pb ₃ O _{3,333}		0,5 mW	200 s	200x	131-- ; 147,5++ ; 342--
PbO massicot		5 mW	5 s	200x	143++ ; 291+ ; 389-
PbSO ₄	Minéral	5 mW	60 s	200x	140+ ; 360+ ; 440- ; 451- ; 917- ; 978++

Tableau II-5: Condition d'acquisition des spectres et position des principaux pics de diffusion Raman des composés plombifères de référence: P : puissance sur l'échantillon ; t : temps d'acquisition ; G : grandissement de l'objectif ; ν_i : fréquences de diffusion Raman (intensité relative : - : faible, + : forte).

D'après cette étude préliminaire, il apparaît que les oxydes supérieurs, notamment PbO_{3,333} et PbO₂, de couleur brune et noire respectivement, sont particulièrement sensibles à l'irradiation Laser. En conséquence, les temps d'acquisition permettant l'obtention de spectres de qualité satisfaisante sont très longs, et excluent la possibilité de réaliser des cartographies.

Les analyses des oxydes divalents (Massicot et Litharge de marque Laverdure, Red Lead(II) oxide Merck) confirment la présence ultra-majoritaire de la forme orthorhombique (β -PbO), également présente dans le Minium du commerce et l'oxyde mixte de marque Merck (Red Lead (II,IV) Oxide).

Enfin, les analyses par spectrométrie Raman des produits contenant de la plumbonacrite (principalement l'oxyde divalent rouge de Merck et la Litharge de marque Laverdure) n'ont pas permis de déterminer la position de pics Raman caractéristiques de ce composé.

Troisième Partie:

Essais de vieillissement artificiel de pigments au plomb

III.1. TESTS SUR PIGMENTS BRUTS.....	58
III.1.1. INTRODUCTION.....	58
III.1.2. TESTS EN SUSPENSION AQUEUSE.....	58
III.1.2.1. T1- Effet de la chaux éteinte sur les pigments en suspension aqueuse	58
III.1.2.2. T2- Effets du peroxyde d'hydrogène sur les pigments en suspension aqueuse	62
III.1.2.3. T3- Effets de l'acide acétique sur le Minium en suspension aqueuse.....	64
III.1.2.4. T4- Effets de l'acide sulfurique sur le Minium en suspension aqueuse.....	67
III.1.3. TESTS EN HUMIDITE SATUREE.....	69
III.1.3.1. T5- Effets de la chaux vive CaO et de la chaux éteinte Ca(OH) ₂	69
III.1.3.2. T6- Effets combinés du peroxyde d'hydrogène et de la chaux éteinte sur les pigments bruts	74
III.1.3.3. T7- Effets combinés d'un environnement carbonaté ou alcalin et d'une source d'acide sulfurique.	76
III.1.4. DISCUSSION.....	77
III.2. TESTS DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL D'ÉPROUVETTES PEINTES	79
III.2.1. T8- TEST A HUMIDITE SATUREE ET TEMPERATURE AMBIANTE.....	79
III.2.1.1. Principe.....	79
III.2.1.2. Résultats	79
III.2.2. T9- TEST EN ENCEINTE CLIMATIQUE	82
III.2.2.1. Principe.....	82
III.2.2.2. Résultats	83
III.2.3. T10- TESTS SOUS ILLUMINATION UV/VISIBLE.....	90
III.2.3.1. Principe.....	90
III.2.3.2. Résultats	90
III.2.3.3. Conclusion des tests sous irradiation UV/Visible	93
III.2.4. DISCUSSION.....	94
III.2.4.1. Minium Pb ₃ O ₄	94
III.2.4.2. Monoxydes de plomb	94
III.2.4.3. Blanc de plomb.....	94
III.2.4.4. Remarque sur le « vieillissement artificiel » en enceinte climatique	96
III.3. CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE.....	96

III.1. Tests sur pigments bruts

III.1.1. Introduction

La stabilité du Minium, de ses composants (Pb_3O_4 , monoxydes de plomb) et, dans certains cas, du Blanc de Plomb a été testée dans différents milieux réactifs, comprenant des composés susceptibles d'interagir avec le pigment lors du vieillissement d'une peinture murale ou à l'occasion d'interventions de restauration (Giovannoni *et al.*, 1990). Dans les techniques *a fresco* et dérivées (badigeonnage à la chaux, peinture à l'eau de chaux sur enduit sec remouillé...), l'environnement chimique initial du pigment est principalement constitué de chaux éteinte et d'eau. Au cours du vieillissement, la couche picturale est en interaction avec de nombreux composés, parmi lesquels les polluants atmosphériques occupent une place prépondérante.

Une première série de tests chimiques a été réalisée sur des poudres mises en suspension dans un lait de chaux (test 1) ou des solutions aqueuses de concentrations connues en peroxyde d'hydrogène (test 2), acide acétique (test 3), acide sulfurique (test 4), en présence ou non de chaux ou de calcite. D'autre part, la stabilité des mêmes produits a été évaluée dans une atmosphère saturée en eau (HR=100%).

Les transformations minéralogiques des différents produits ont été étudiées par comparaison des diffractogrammes sur poudre obtenus avant et après chaque test dans des conditions d'acquisition strictement identiques. Les diffractogrammes présentés dans la suite n'ont subi aucun traitement mathématique, hormis un décalage vertical éventuel afin d'en améliorer la lisibilité. Pour la même raison, les diffractogrammes sont présentés dans des intervalles angulaires restreints, même si la plupart ont été acquis dans l'intervalle $[5 - 75]^\circ 2\theta$. Le domaine angulaire choisi comprend néanmoins les informations nécessaires à leur interprétation.

III.1.2. Tests en suspension aqueuse

III.1.2.1. T1- Effet de la chaux éteinte sur les pigments en suspension aqueuse

Ce premier test a pour objet d'évaluer la stabilité de différents pigments au plomb en présence de chaux éteinte dans un milieu aqueux dilué. Les produits utilisés sont l'orthoplombate Pb_3O_4 pur*, les pigments de marque Laverdure (Litharge, Massicot et Minium), ainsi que les oxydes fournis par l'industriel Merck (rouge de plomb et oxyde jaune de plomb), dont la composition a été définie précédemment. 200 mg de chaque poudre ont été mélangés avec un lait de chaux préparé avec 1g d'hydroxyde de calcium pur pour 200mL d'eau distillée†. Les mélanges ont été placés dans des coupelles en verre, et maintenus dans une enceinte étanche à humidité relative saturée et température ambiante. A l'issue du test (durée totale : 40 jours), chaque produit a été caractérisé par diffraction de rayons X sur poudre après séchage à l'étuve (70°C) et homogénéisation.

* obtenu par traitement thermique de la plattnérite PbO_2 pure (voir II.2).

† Le lait de chaux obtenu est une solution sursaturée en hydroxyde de calcium [$K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,5 \times 10^{-6}$ à 25°C].

T1-1 : Pb_3O_4

L'échantillon constitué uniquement de Pb_3O_4 n'a pas subi de transformation décelable par DRX. On n'observe que l'apparition sur le diffractogramme des pics de la calcite, issue de la carbonatation de la chaux éteinte (figure III-1).

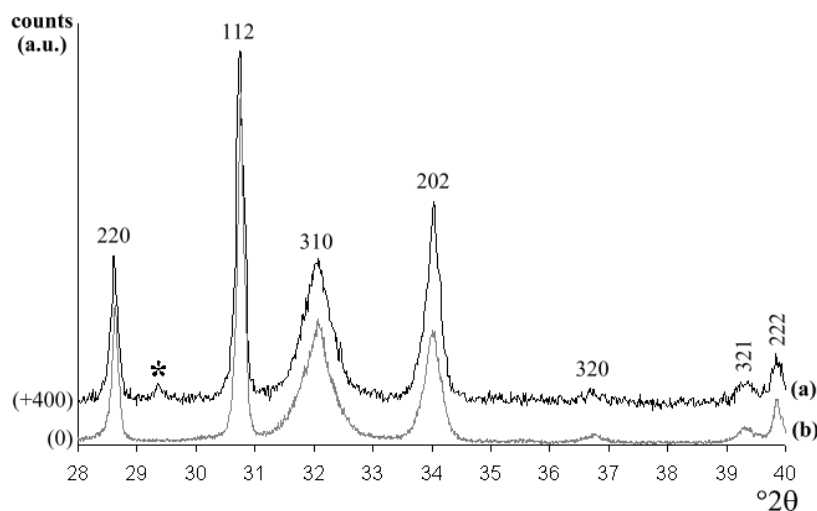


Figure III-1: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T1-1 dans l'intervalle $[20-38]^\circ 2\theta$ (a), comparé au diffractogramme de référence de Pb_3O_4 (b). *hkl*: réflexions sur les plans réticulaires de Pb_3O_4 . *Réflexion sur la famille de plans (104) de la calcite CaCO_3 .

T1-2 : Minium (Laverdure)

Les pics associés au massicot et à la litharge présents à l'origine dans l'échantillon de Minium ont disparu à l'issue du test (figure III-2). Les pics nouvellement apparus sont compatibles avec les diffractogrammes de l'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ et/ou de la plumbonacrite $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$.

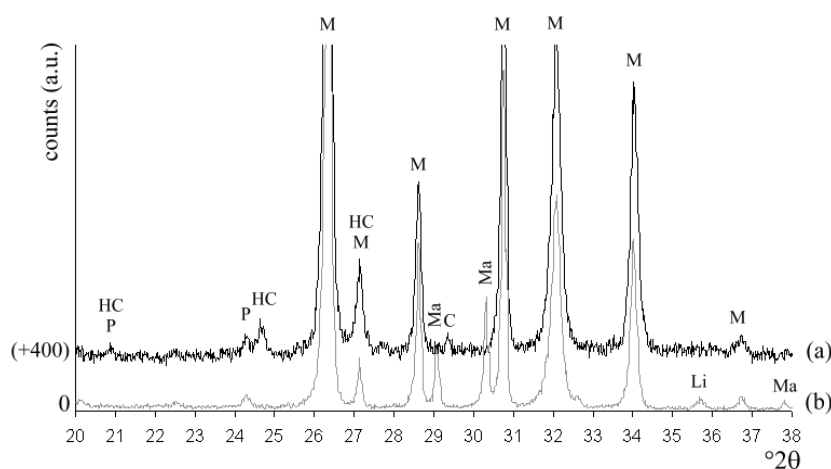


Figure III-2: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T1-2 dans l'intervalle $[20-38]^\circ 2\theta$ (a), comparé au diffractogramme de référence du Minium de marque Laverdure (b). Pics de la plumbonacrite (P), de l'hydrocérusite (HC), du minium Pb_3O_4 (M), de la litharge (L), du massicot (Ma) et de la calcite (C).

T1-3 : Massicot (Laverdure)

Les phases néoformées à partir du massicot sont vraisemblablement l'hydrocérusite et la plumbonacrite (*figure III-3*). On observe notamment l'augmentation significative des pics correspondant aux réflexions 115 et 303 de la plumbonacrite, déjà présente en faible proportion dans le pigment brut.

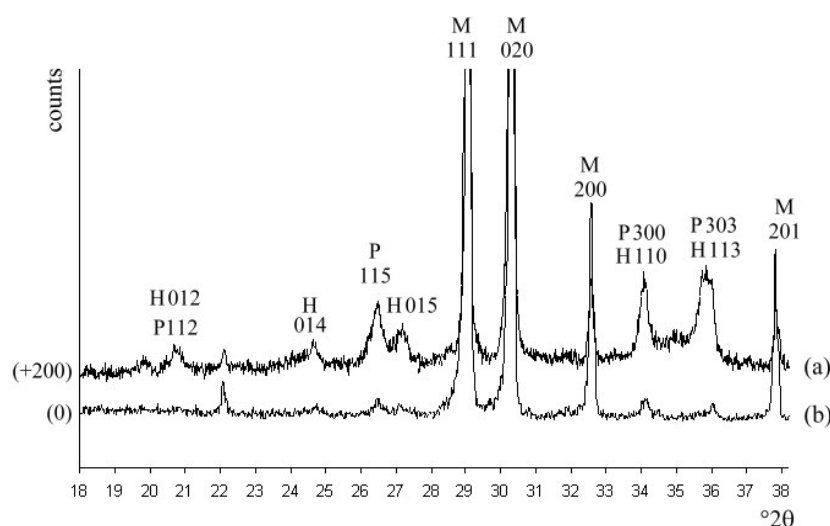


Figure III-3: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T1-3 (a) après le test T1 dans l'intervalle angulaire $[18-38]^\circ 2\theta$, comparé au diffractogramme de référence du massicot de marque Laverdure (b). Pics de l'hydrocérusite (H), de la plumbonacrite (P) et du massicot (M).

T1-4 : Litharge (Laverdure)

L'échantillon de Litharge, dont la composition initiale est proche de celle du massicot de même marque, a subi des transformations analogues (formation de plumbonacrite et d'hydrocérusite), avec une intensité plus importante. En outre, on note l'apparition de nouveaux pics associés à une phase secondaire non identifiée (*figure III-4*).

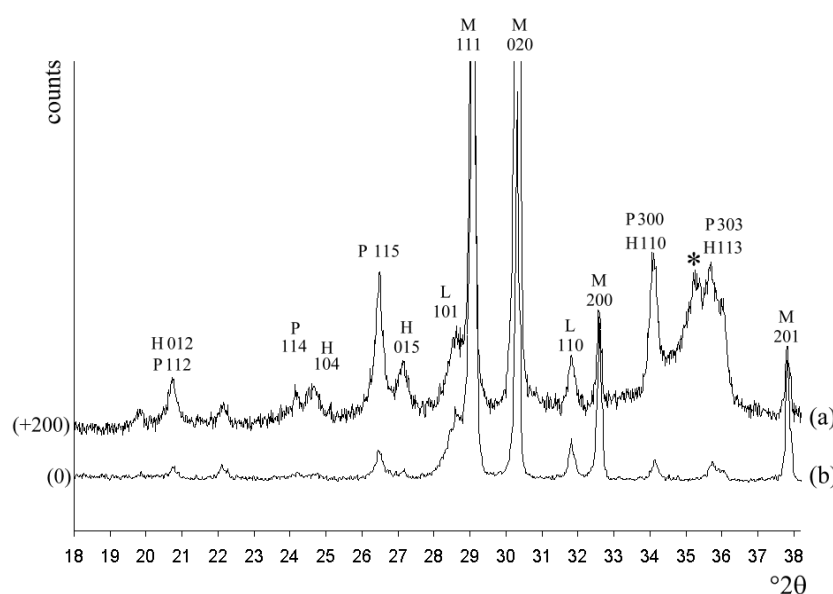


Figure III-4: Diffractogramme de l'échantillon T1-4 (Litharge Laverdure) dans l'intervalle $[18-38]^\circ 2\theta$ (a), comparé au diffractogramme de référence de la Litharge de marque Laverdure (b). Pics de l'hydrocérusite (H), de la plumbonacrite (P), du massicot (M) et de la litharge (L). *Pic non identifié.

T1-5: Red Lead(II) oxide (Merck)

On observe une forte augmentation de l'intensité des pics associés au monoxyde quadratique (litharge), corrélée à la baisse des pics du massicot (*figure III-5*). De même que dans la litharge et le massicot de marque Laverdure, on observe en outre l'augmentation sensible de la proportion en plumbonacrite, ainsi que l'apparition d'hydrocérusite.

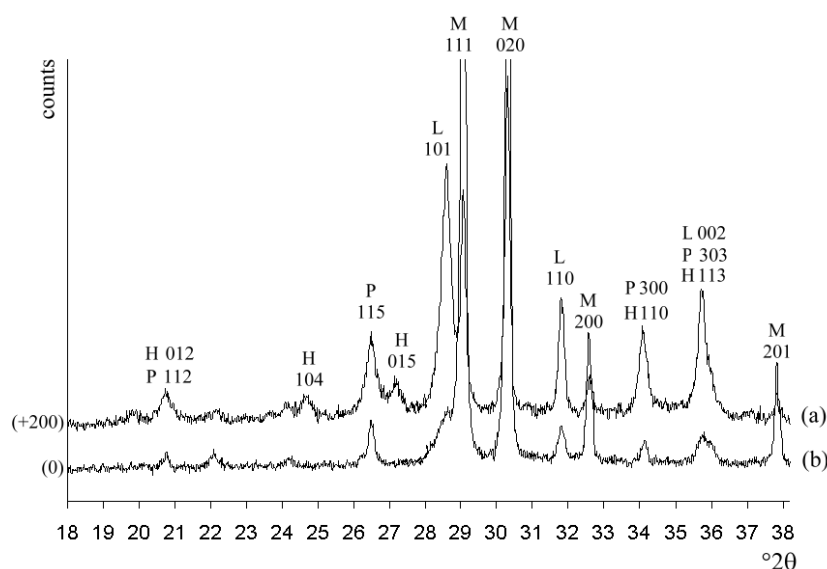


Figure III-5: Diffractogramme de l'échantillon T1-5 dans l'intervalle $[18-38]^\circ 2\theta$ (a), comparé au diffractogramme de référence de l'oxyde PbO Merck pur (b). Pics de l'hydrocérusite (H), de la plumbonacrite (P), du massicot (M) et de la litharge (L).

T1-6: Red Lead(II,IV) oxide (Merck)

De même que dans le Minium de marque Laverdure, l'apparition de pics attribués à la formation d'hydrocérusite est corrélée à la disparition du massicot présent dans le produit de départ (*figure III-6*). Le diffractogramme comporte également les pics de la calcite issue de la carbonatation de la chaux éteinte.

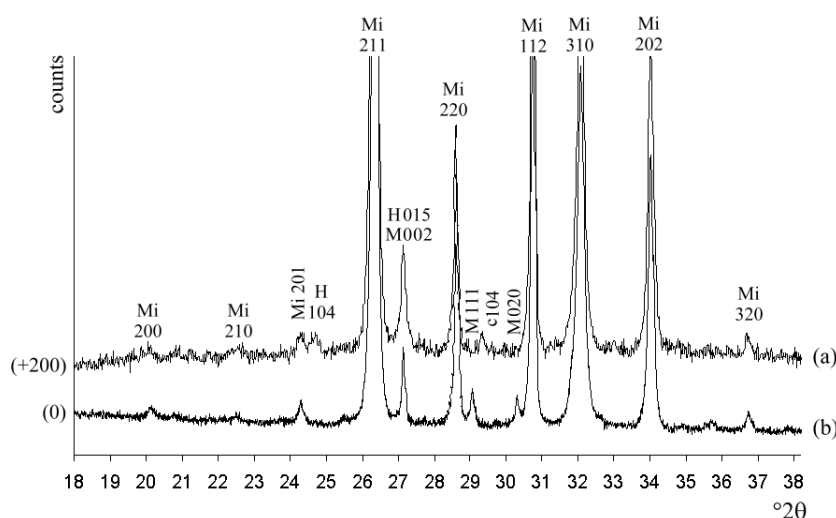


Figure III-6: Diffractogramme dans l'intervalle $[18-38]^\circ 2\theta$ de l'échantillon T1-6 (a) comparé au diffractogramme de référence du produit pur (b). Pics de l'hydrocérusite (H), du minium Pb_3O_4 (Mi), du massicot β -PbO (M) et de la calcite (c).

Bilan du test T1

Ce premier test avait pour objectif de recréer les conditions environnementales auxquelles est soumis le pigment dans les premiers stades de la création d'une peinture murale réalisée selon une technique *a fresco*: mise en suspension du pigment dans de l'eau (le *mestiche*) et application sur une solution sursaturée d'hydroxyde de calcium*. La durée du test (40 jours) a été choisie de telle sorte que les éventuelles transformations minéralogiques se produisant dès l'application des pigments sur le support mural soient suffisamment avancées pour être caractérisées par diffraction de rayons X.

Dans les conditions du test, le minium Pb_3O_4 (échantillons 1, 2 et 6) n'a pas subi de transformation minéralogique. Les monoxydes α - et β - PbO , purs ou en mélange (échantillons 3, 4 et 5) ont subi certaines modifications, menant à la formation d'hydroxy-carbonates (hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$; plumbonacrite $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$). On note par ailleurs la conversion du massicot β - PbO en litharge α - PbO dans l'échantillon de monoxyde de marque Merck.

III.1.2.2. T2- Effets du peroxyde d'hydrogène sur les pigments en suspension aqueuse

Le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée, H_2O_2) est un composé synthétisé par un grand nombre de micro-organismes, tels que certaines bactéries ou champignons. La capacité du peroxyde d'hydrogène, qui est un oxydant fort, à oxyder le blanc de plomb a été mise en évidence par Petushkova *et al.* en 1986. D'après Faivre *et al.* (1963), l'eau oxygénée oxyde partiellement les ions Pb^{2+} pour donner un mélange de couleur brune formé de Pb_3O_4 et PbO_2 . En 1990, Giovannoni *et al.* notaient que l'oxydation des pigments au plomb (Minium, Blanc de Plomb) pouvait être causée par la présence de peroxyde d'hydrogène. « *Cet agent oxydant peut être synthétisé par des micro-organismes, ou produit par la photo-dégradation de certains matériaux.* ». Les réactions correspondantes pourraient s'écrire :



Les tests ont été conduits à température ambiante (25°C) sur des pigments purs de la marque Laverdure (Massicot, Minium, Litharge et Blanc de Plomb) en suspension dans des solutions de peroxyde d'hydrogène (1 g de pigment dans 40 mL de solution H_2O_2 à 35% volumiques, soit la concentration maximale de la solution fournie par Chimie Plus Laboratoires). Après le test (durée : 30 jours), chaque dépôt solide a été lavé à l'eau distillée, séché en étuve (70°C), homogénéisé puis analysé par diffraction de rayons X sur poudre.

* lait de chaux, ou mortier frais (*intonaco*) dans le cas de la vraie fresque. D'après le produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on estime à environ 12,5 le pH initial de la solution sursaturée.

T2-1: Litharge Laverdure

La Litharge de marque Laverdure (initialement composée de β -PbO, α -PbO, de faibles quantités de plumbonacrite et de traces possibles de Pb_3O_4), a subi une carbonatation partielle, conduisant à l'apparition ou l'augmentation des pics de l'hydrocérusite et de la plumbonacrite (*figure III-7*).

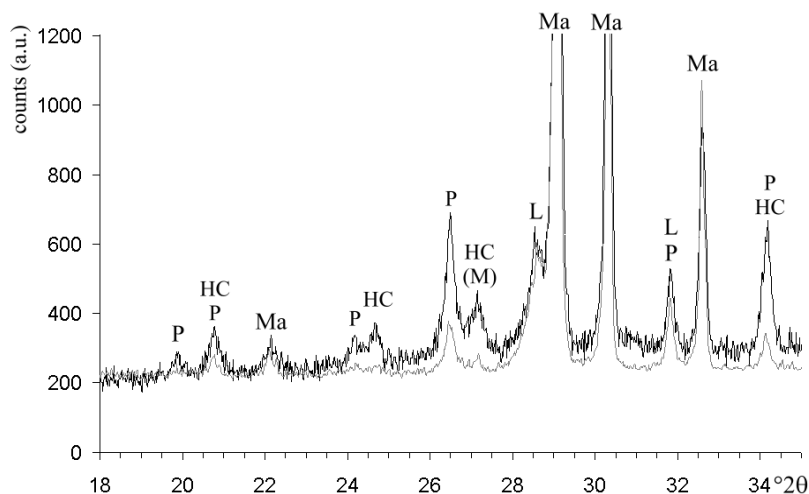


Figure III-7: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon de Litharge (Laverdure) avant (en gris) et après le test T2 (en noir) dans l'intervalle $[18-34]^\circ 2\theta$, mettant en évidence l'augmentation de la proportion en plumbonacrite (P) et en hydrocérusite (HC). Pics du massicot (Ma) et de la litharge (L).

T2-2: Massicot et Minium Laverdure

Le Massicot de marque Laverdure n'a pas subi de transformation décelable par DRX. Paradoxalement, l'intensité des pics associés au massicot présent dans le Minium (Laverdure) a fortement diminué, sans que cela se traduise par l'apparition de nouveaux pics (*figure III-8*). Cependant, les pics les plus intenses de la plumbonacrite présentant un fort recouvrement avec ceux de Pb_3O_4 , l'apparition de ce composé n'est pas à exclure.

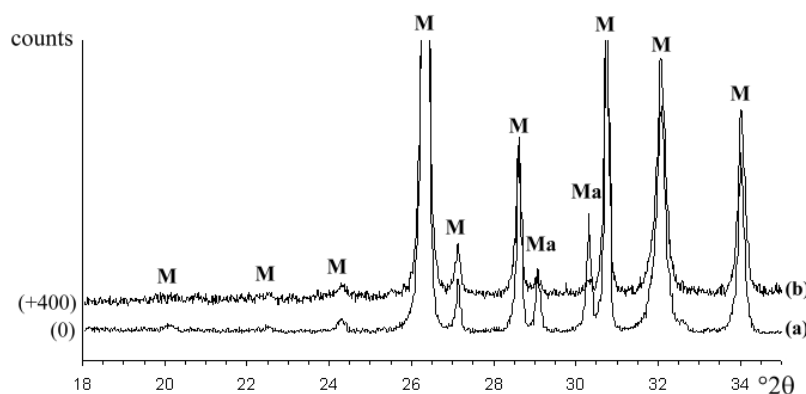


Figure III-8: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon de Minium avant (a) et après (b) le test T2, montrant la forte diminution de la proportion de massicot (Ma). M: pics du minium Pb_3O_4 .

T2-3: Blanc de Plomb Laverdure

Le Blanc de Plomb de marque Laverdure a subi des transformations se traduisant par une coloration jaune-orangée. D'après les analyses minéralogiques par DRX sur poudre, cette coloration est due à l'apparition de minium Pb_3O_4 au cours du test (*figure III-9*). On note par ailleurs l'apparition des pics de plumbonacrite $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ et la présence des pics de la cérusite, déjà présente dans le pigment avant le test.

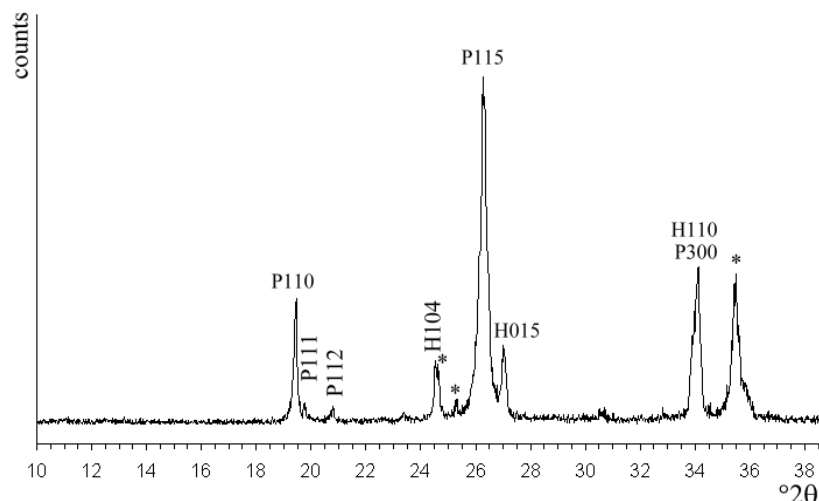


Figure III-9: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon de Blanc de Plomb (Laverdure) après le test T2. Pics de la plumbonacrite (P), de l'hydrocérusite (H) et de la cérusite (*).

Bilan du test T2

En présence d'une solution d'eau oxygénée, le minium Pb_3O_4 n'a pas subi de transformation minéralogique. Les monoxydes α (litharge) et β (massicot), présents dans les différents échantillons, ont apparemment été partiellement transformés en carbonates basiques (hydrocérusite, plumbonacrite). Le Blanc de Plomb de marque Laverdure (hydrocérusite + cérusite) a été en partie transformé en plumbonacrite $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$.

III.1.2.3. T3- Effets de l'acide acétique sur le Minium en suspension aqueuse

L'acide acétique est un polluant gazeux issu de la transformation des composés organiques. Les teneurs importantes parfois mesurées dans les musées seraient liées à la décomposition du papier ou du carton fabriqués à base de pâte acide, mais également des objets en bois (Kontozova *et al.*, 2002). Le plomb métallique est connu pour être très réactif aux vapeurs d'acide acétique (Turgoose, 1985 ; Graedel, 1994). Ce polluant est responsable de la formation d'acétates de plomb, plus ou moins hydratés, à la surface du métal (Dubus *et al.*, 2000). Ces composés, hautement solubles, sont susceptibles de réagir avec d'autres polluants pour former diverses phases d'altération plus stables thermodynamiquement.

La stabilité du Minium du commerce (Laverdure) a été testée en suspension dans des solutions d'acide acétique (Merck) de diverses concentrations (Ci). Pour chaque échantillon, 1 gramme de pigment a été mélangé à 40 mL de solution acide. Le pH de la phase aqueuse, mesuré* avant et après mélange ainsi qu'à l'issue des 48 heures du test, montre une baisse significative de l'acidité de la phase aqueuse dès la mise en suspension du Minium (tableau III-1).

* à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna Instruments, avec une précision de 0,01.

Référence →		T3-1	T3-2	T3-3	T3-4	T3-5
Concentration initiale en acide acétique (Ci)	Volumique	0,5%	1%	2%	5%	10%
	Molaire	0,087	0,175	0,250	0,875	1,500
pH initial	avant mélange	3,94	3,64	3,48	2,94	2,70
	après mélange	4,05	3,80	3,59	3,18	2,92
pH final		4,36	4,14	3,95	3,53	3,21

Tableau III-1: Caractéristiques chimiques (concentration en acide acétique, pH) des solutions utilisées pour le test T3.

Après filtration, lavage à l'eau distillée et séchage en l'étuve (70°C), chaque dépôt solide a été analysé par DRX dans des conditions d'acquisition rigoureusement identiques. Les diffractogrammes obtenus comprennent les pics caractéristiques du minium (Pb_3O_4) et de la plattnérite ($\beta\text{-PbO}_2$), avec des intensités variant nettement avec la concentration initiale en acide acétique de la solution (figure III-10). Il est à noter la disparition des pics associés à la présence de massicot ($\beta\text{-PbO}$) dans le pigment, y compris pour la concentration minimale en acide. Il est vraisemblable que le massicot a été transformé en acétate de plomb, qui a été éliminé par lessivage lors de la préparation des échantillons*.

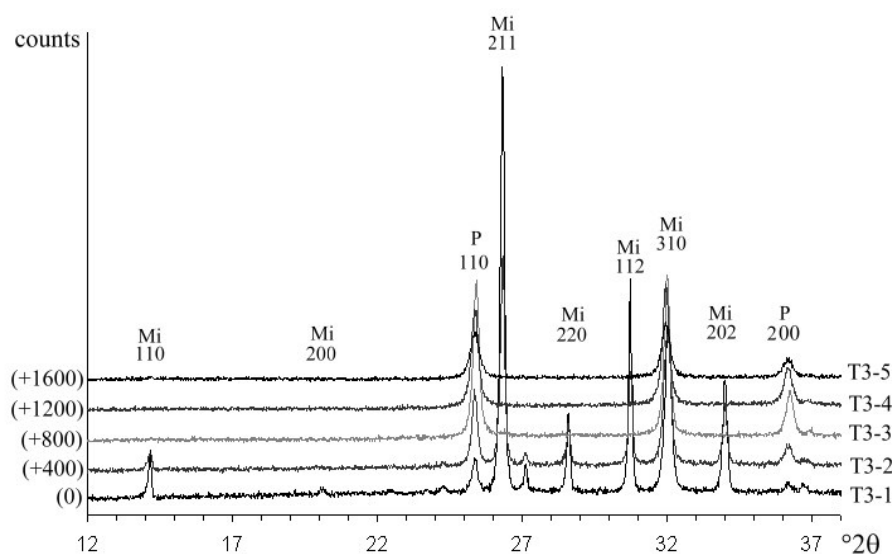


Figure III-10: Diffractogrammes sur poudre des échantillons T3-1 à T3-5 (Minium Laverdure) dans l'intervalle $[12-38]^\circ 2\theta$, montrant les différences d'intensité des pics du minium Pb_3O_4 (Mi) et de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P).

Les intensités relatives des pics du minium Pb_3O_4 et de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ sont conformes aux intensités théoriques données par les fiches JCPDF†. Les quantités respectives de minium et de plattnérite dans chaque échantillon ont été estimées par calcul de l'aire des pics les plus intenses de ces deux composés (tableau III-2).

* L'acétate de plomb est fortement soluble dans l'eau ($s \approx 45 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C).

† N°s 41-1493 et 41-1492, respectivement.

Pb ₃ O ₄	(hkl)	(211)	(220)	(112)	(202)	(213)	(402)
	°2θ	26,35	28,65	30,77	34,03	47,49	49,81
	Ith	100	20	52	30	20	20
β-PbO ₂	(hkl)	(110)	(200)	(211)	(301)	(202)	(321)
	°2θ	25,45	36,19	49,04	62,46	66,83	74,41
	Ith	100	21	52	10	6	8

Tableau III-2: Position (°2θ), famille de plans réticulaires (hkl) et intensité relative théorique (Ith) des pics de diffraction du minium Pb₃O₄ et de la plattnérite β-PbO₂ sélectionnés pour les interprétations semi-quantitatives des diffractogrammes des échantillons T3-1 à T3-5.

L'augmentation de la quantité de plattnérite avec la concentration en acide acétique est corrélée à la disparition du minium Pb₃O₄. Pour des concentrations supérieures à 2%(vol), la quasi-totalité du minium est transformé (*figure III-11a*), tandis que l'intensité absolue de la diffraction par les plans réticulaires de β-PbO₂ diminue (*figure III-11b*).

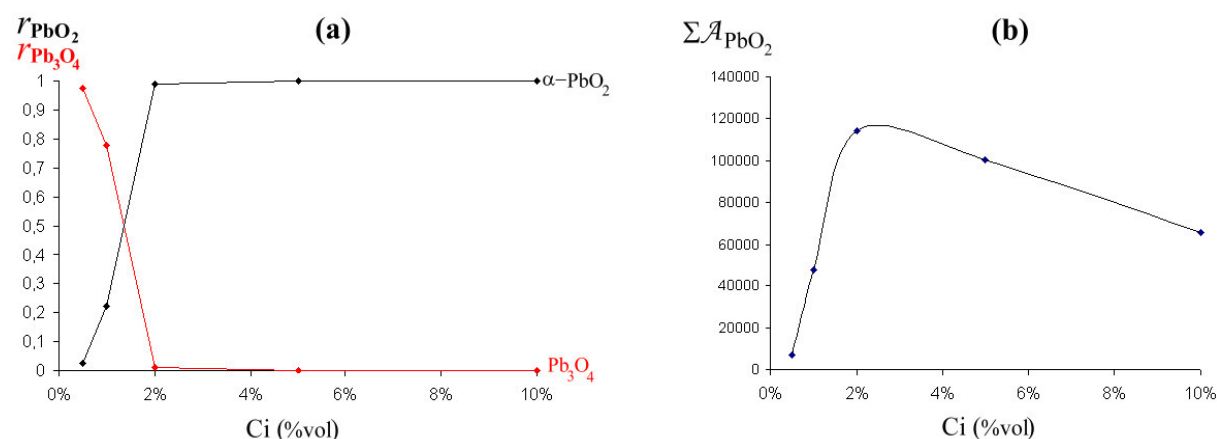


Figure III-11: (a) Proportions estimées* de Pb₃O₄ et β-PbO₂ dans les échantillons T3-1 à T3-5 en fonction de la concentration initiale en acide acétique dans la phase aqueuse (Ci). (b) Surface cumulée des principaux pics de diffraction de β-PbO₂ en fonction de la concentration initiale en acide.

D'autre part, la largeur des principaux pics de diffraction de β-PbO₂, calculée après ajustement grâce au logiciel Profit de Panalytical, augmente de manière quasi-linéaire avec l'acidité initiale de la solution (*figure III-12a*). L'élargissement des pics de diffraction de PbO₂ peut être attribué à la diminution de la taille apparente moyenne des cristallites. Celle-ci a été estimée grâce à la formule de Scherrer, en considérant les réflexions 101, 211 et 200 de la plattnérite[†] (*figure III-12b*).

* Sur le calcul des proportions et des surfaces de pics de diffraction, voir la partie II.1.3.2b.

† auxquelles sont associés les trois pics les plus intenses de β-PbO₂ ne présentant pas de recouvrement avec ceux du minium Pb₃O₄.

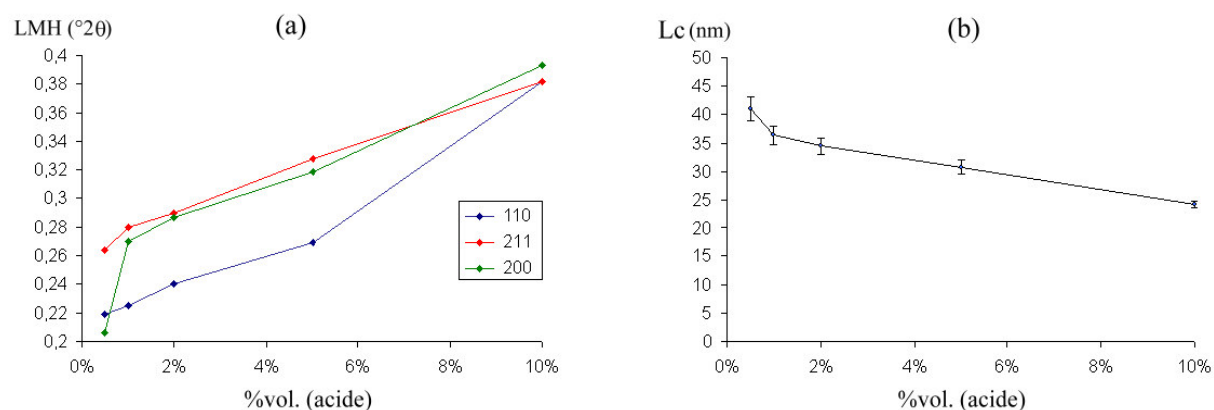


Figure III-12: (a) Largeur à mi-hauteur (LMH) des trois principaux pics de diffraction de la plattnérite dans les échantillons T3-1 à T3-5 en fonction de la concentration initiale en acide acétique. Taille apparente moyenne des cristaux de plattnérite (L_c) dans les échantillons T3-1 à T3-5 en fonction de la concentration initiale en acide acétique, d'après la formule de Scherrer. Calculs effectués sur les pics correspondant aux réflexions 110, 211 et 200 de $\beta\text{-PbO}_2$.

La taille des cristaux formés par l'attaque à l'acide acétique du minium serait, selon cette hypothèse, d'autant plus faible que la concentration initiale en acide est élevée. L'attaque acide favoriserait donc la dislocation des cristaux de plattnérite (diminution de la taille moyenne des cristallites) ainsi qu'une baisse de la cristallinité (baisse de l'intensité totale des pics de diffraction pour $C_i > 2\%$).

III.1.2.4. T4- Effets de l'acide sulfurique sur le Minium en suspension aqueuse.

Des solutions d'acide sulfurique (Panréac) de diverses concentrations ont été préparées pour évaluer la réactivité du Minium en milieu acide en présence d'ions sulfate. Le pigment, de marque Laverdure, a été mis en suspension dans des béchers contenant 20 mL de solution. 24 heures après la mise en suspension, le dépôt solide a été prélevé, lavé à l'eau distillée et séché en étuve à 70°C. Les mesures du pH de la phase aqueuse avant et après le test montrent une neutralisation de la solution pour des faibles concentrations initiales en acide sulfurique et une baisse de l'acidité moins importante pour des concentrations initiales supérieures (tableau III-3).

Référence	T4-1	T4-2	T4-3	T4-4	T4-5
$C(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{vol}$	0,01%	0,02%	0,05%	0,1%	0,5%
$C(\text{mol/L})$	0,2	0,4	1,0	2,0	10,0
pHi après mélange	2,34	2,01	1,72	1,34	1,08
pH final	7,51	7,35	5,43	3,07	1,40

Tableau III-3: Caractéristiques chimiques (concentration en acide sulfurique, pH) des solutions utilisées dans le test T4.

D'après les observations visuelles, le pigment a subi un brunissement d'autant plus intense que la concentration initiale en acide était importante. Chacun des produits obtenus a été caractérisé par DRX sur poudre (Cu-K α , 40kV/55mA, [5 -75] $^{\circ}2\theta$, 0,0174 $^{\circ}$ /pas, 4,96 sec/pas). Tous les diffractogrammes obtenus correspondent à des combinaisons des diffractogrammes de référence de Pb₃O₄, PbSO₄ et β -PbO₂ (figure III-13). Les échantillons T4-1 à T4-3 contiennent également une faible quantité de massicot (β -PbO).

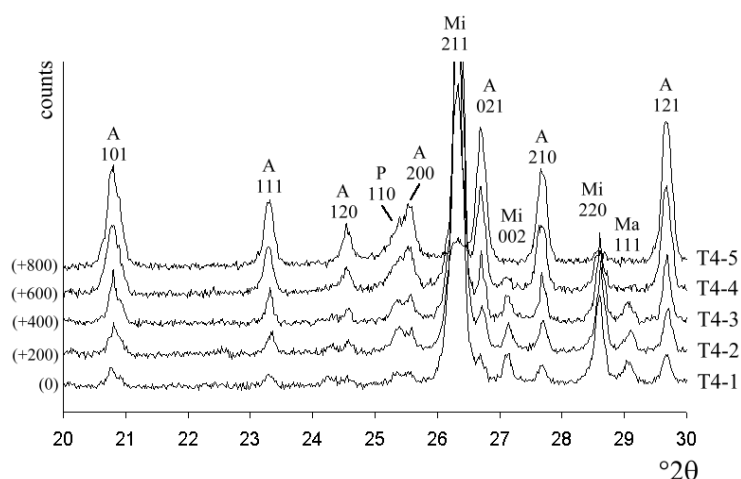


Figure III-13: Diffractogramme sur poudre des échantillons T4-1 à T4-5 dans l'intervalle [20-30] $^{\circ}2\theta$. Pics du minium Pb₃O₄ (Mi), de l'anglésite PbSO₄ (A) de la plattnérite β -PbO₂ (P) et du massicot β -PbO (Ma).

Les quantités respectives de chaque composé dans les échantillons T4-1 à T4-5 ont été évaluées sur la base de calculs d'aires de certains pics de diffraction de Pb₃O₄, PbSO₄, β -PbO₂ et β -PbO (tableau III-4). Afin de minimiser l'erreur sur les calculs d'aires, les pics les plus intenses ont été sélectionnés pour chaque composé, les problèmes de recouvrement (notamment des réflexions 110 de β -PbO₂ et 200 de PbSO₄) étant traités par déconvolution.

Pb ₃ O ₄	°2θ	26,35	28,65	30,77	34,03	47,49	49,81		
	(hkl)	(211)	(200)	(112)	(202)	(213)	(402)		
	Ith	100	20	52	35	32	24		
PbSO ₄	°2θ	20,80	20,94	23,32	26,71	27,69	29,68	32,35	33,15
	(hkl)	(101)	(020)	(111)	(021)	(210)	(121)	(211)	(002)
	Ith	50	51	40	67	53	88	40	43
β-PbO ₂	°2θ	25,43	36,19	49,04	62,46	66,84	74,41		
	(hkl)	(110)	(200)	(211)	(301)	(202)	(321)		
	Ith	100	21	52	10	6	8		
β-PbO	°2θ	29,08	30,31	56,02					
	(hkl)	(111)	(020)	(311)					
	Ith	100	24	28					

Tableau III-4: Position ($^{\circ}2\theta$), famille de plans cristallins (hkl) et intensité théorique de diffraction (Ith) des pics de référence de Pb₃O₄, PbSO₄, β -PbO₂ et β -PbO utilisés pour estimer la concentration de ces composés dans les mélanges T4-1 à T4-5.

La diminution des proportions en minium Pb_3O_4 et massicot $\beta\text{-PbO}$ s'accompagne de l'apparition d'anglésite PbSO_4 et de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (figure III-14). Contrairement au test à l'acide acétique, on n'observe pas d'élargissement des pics de la plattnérite avec la concentration initiale en acide.

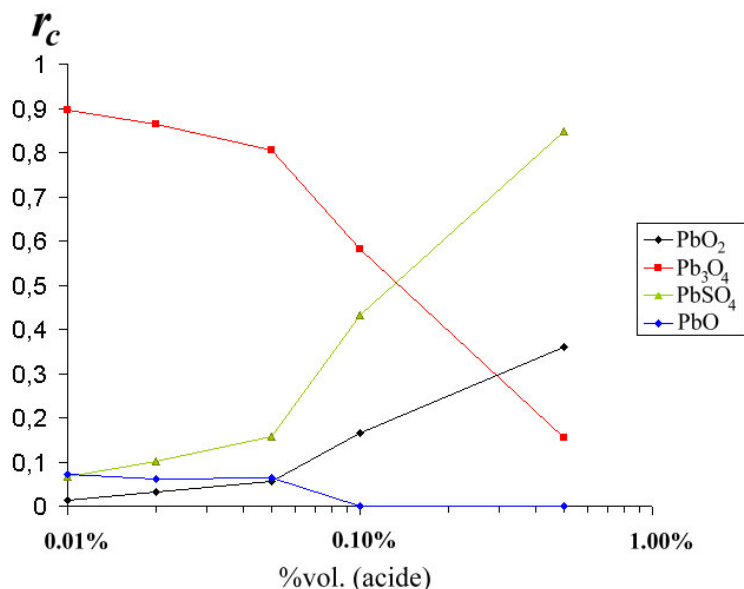


Figure III-14: Proportions estimées en $\beta\text{-PbO}_2$ (plattnérite), PbSO_4 (anglésite), Pb_3O_4 (minium) et $\beta\text{-PbO}$ (massicot) dans les échantillons T4-1 à T4-5 en fonction de la concentration initiale en acide sulfurique. Axe des abscisses en échelle logarithmique.

III.1.3. Tests en humidité saturée

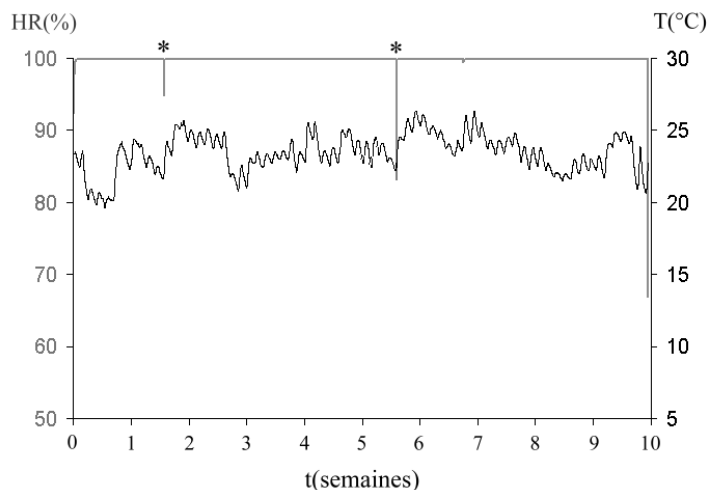
III.1.3.1. T5- Effets de la chaux vive CaO et de la chaux éteinte Ca(OH)_2

Les pigments de la marque Laverdure (Minium, Massicot, Litharge, Blanc de Plomb) ont été mélangés avec de la chaux vive CaO (échantillons référencés T5-CV1 à T5-CV4) ou de la chaux éteinte Ca(OH)_2 (échantillons référencés T5-CE1 à T5-CE4), à raison de 500 mg de pigment pour 100 mg de chaux. Les mélanges ont été placés dans une coupelle de verre, puis introduits dans une chambre étanche en Plexiglass® pourvue d'une réserve d'eau afin de maintenir une humidité saturée. Quatre coupelles, contenant les pigments purs (échantillons référencés T5-P1 à T5-P4), ont été placées dans les mêmes conditions pour servir de témoin (tableau III-5).

	Minium Laverdure 0,5 g	Massicot Laverdure 0,5 g	Blanc de Plomb Laverdure 0,5 g	Litharge Laverdure 0,5 g
Pigment pur	T5-P1	T5-P2	T5-P3	T5-P4
Pigment pur + 0,1 g Ca(OH)_2	T5-CE1	T5-CE2	T5-CE3	T5-CE4
Pigment pur + 0,1 g CaO	T5-CV1	T5-CV2	T5-CV3	T5-CV4

Tableau III-5: Composition et référence des échantillons utilisés pour le test T5.

La température et l'humidité relative ambiantes ont été mesurées toutes les 20 minutes à l'aide d'un thermo-hygromètre (*figure III-15*). L'humidité relative est à saturation pendant toute la durée du test, d'une durée totale de 70 jours, à l'exception de courts instants pendant lesquels l'enceinte a été ouverte. La température moyenne au cours de cette période est de 23,4°C avec un écart moyen de 1,0°C ($T_{\max} = 26,3^{\circ}\text{C}$; $T_{\min} = 19,6^{\circ}\text{C}$).



*Figure III-15: Variations de l'humidité relative (en gris) et de la température (en noir) dans l'enceinte étanche pendant les 70 jours du test T5. *Baisse de l'humidité relative au cours de l'ouverture momentanée de l'enceinte.*

A l'issue du test, seuls les échantillons T5-CE3 et T5-CV3 (Blanc de Plomb) présentent des décolorations importantes, correspondant à un jaunissement homogène de la poudre. Les échantillons T5-CE2 et T5-CV2 (Massicot) présentent en surface un léger brunissement.

Les transformations cristalochimiques de chaque échantillon ont été caractérisées par Diffraction de Rayons X sur poudre (Cu-K α ; 40kV/55mA ; $[5-75]^{\circ}2\theta$; 0,0174°/pas ; 4,96 sec./pas].

Pour l'ensemble des échantillons contenant de la chaux vive (série « CV »), on note la conversion de l'oxyde anhydre CaO en oxyde hydraté Ca(OH)₂ (portlandite) ainsi que l'apparition des pics de CaCO₃ (calcite). La chaux éteinte présente dans les échantillons de la série « CE » ont également subi une carbonatation partielle.

Minium (série 1)

Parmi les échantillons de Minium, dont la couleur n'a pas évolué, seules les intensités des pics associés à la présence de massicot ont sensiblement diminué (*figure III-16a*). Si on se réfère aux pics les plus intenses de β -PbO, cette diminution est plus importante pour les échantillons T5-CE1 et T5-CV1 que pour l'échantillon de minium pur (*figure III-16b*). La formation possible de carbonates de plomb (hydrocérusite, plumbonacrite) n'a pas pu être vérifiée, du fait du fort recouvrement des pics de ces composés avec les pics du minium Pb₃O₄.

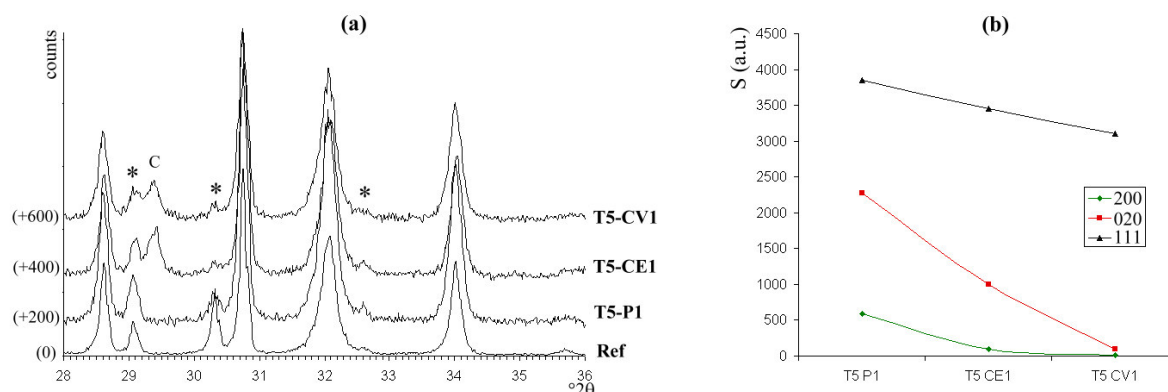


Figure III-16: (a) Diffractogramme sur poudre dans l'intervalle $[28-36]^\circ 2\theta$ des échantillons T5-P1, T5-CE1 et T5-CV1 après le test T5, comparés au diffractogramme de référence du Minium de marque Laverdure (Ref). Pics de diffraction par les plans (104) de la calcite (c) et par les plans (111), (020) et (200) du massicot (*). (b) Surface des pics associés aux réflexions 111, 020 et 201 du massicot dans les échantillons T5-P1, T5-CE1 et T5-CV1.

La disparition du massicot au cours du test est confirmée par les analyses par spectrométrie Raman (figure III-17). Cependant, aucun nouveau composé plombifère (carbonate, sulfate...) n'a pu être mis en évidence.

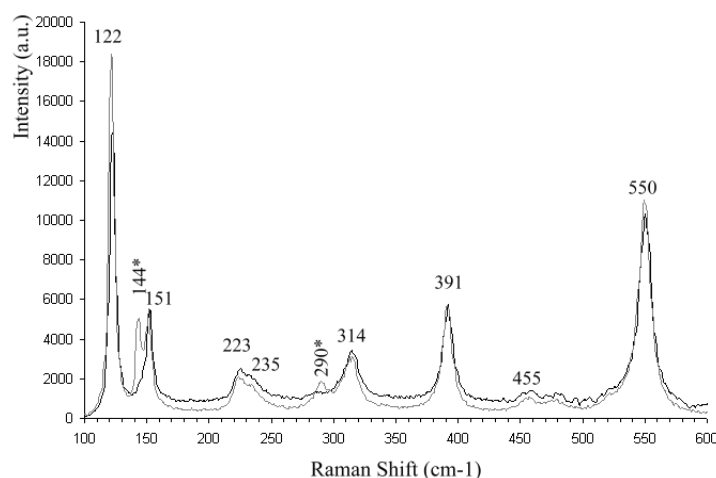


Figure III-17: Spectre de diffusion Raman de l'échantillon T5-CV1 (en noir) comparé au spectre de référence du Minium de marque Laverdure (en gris), montrant la disparition des pics associés au massicot (*) à l'issue du test.

Massicot (série 2)

En l'absence de chaux (échantillon T5-P2), la quantité de plumbonacrite a sensiblement augmenté à l'issue du test. En présence de chaux éteinte, aucune modification n'a pu être mise en évidence par DRX, si ce n'est l'apparition possible de traces de litharge. En présence de chaux vive (échantillon T5-CV2), on observe l'apparition des pics de la litharge, ainsi que la quasi-disparition des pics associés à la plumbonacrite (figure III-18).

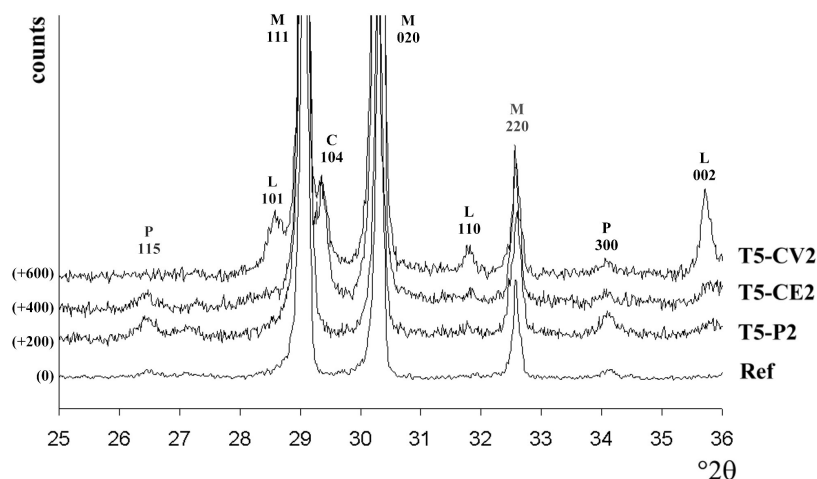


Figure III-18: Diffractogrammes sur poudre des échantillons T5-P2, T5-CE2 et T5-CV2 comparés au diffractogramme de référence de la massicot (Laverdure) dans l'intervalle $[25-36]^\circ 2\theta$. Pics de la plumbonacrite (P), de la litharge (L), du massicot (M) et de la calcite (C).

Les proportions en massicot, plumbonacrite et litharge dans les produits finaux ont été estimées par calcul des aires de pics de diffraction, d'après la méthode décrite précédemment (voir II.1.3.). On observe en l'absence de chaux vive une augmentation sensible de la quantité de plumbonacrite. Au contraire, en présence de chaux vive, la quasi-totalité de la plumbonacrite présente à l'origine dans le pigment a disparu, simultanément à l'apparition de litharge (figure III-19).

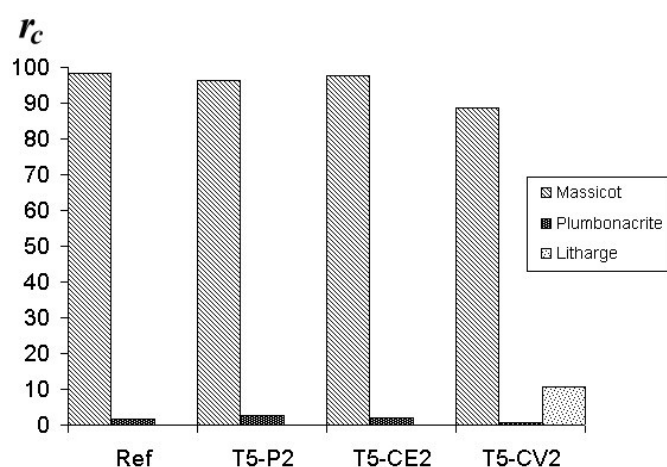


Figure III-19: Proportions estimées en massicot, plumbonacrite et litharge dans le pigment de référence (massicot Laverdure) et les échantillons T5-P2, T5-CE2 et T5-CV2 après le test.

Blanc de Plomb (série 3)

L'échantillon T5-P3 (blanc de plomb pur) ne semble pas avoir subi de transformation chimique. On observe cependant une modification des intensités relatives de certains pics, qui sont attribuées à l'orientation des cristaux lors de la préparation de l'échantillon (figure III-20). Ainsi, l'intensité relative des pics associés aux réflexions 110 de l'hydrocérusite ($34,15^\circ 2\theta$) et 021 de la cérusite ($25,43^\circ 2\theta$) sont plus faibles dans l'échantillon T5-P3 que dans le blanc de plomb de référence; au contraire, les intensités relatives des pics 104 et 105 de l'hydrocérusite (respectivement à $24,64^\circ 2\theta$ et $27,08^\circ 2\theta$) et 110 de la cérusite ($20,08^\circ 2\theta$) sont supérieures dans l'échantillon T5-P3.

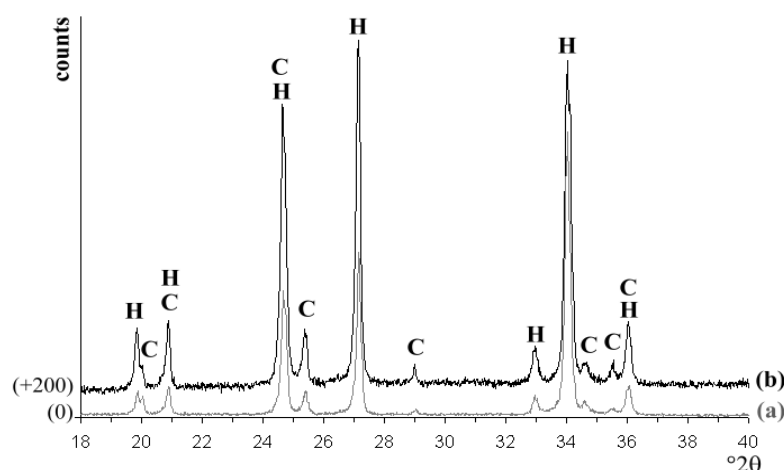


Figure III-20: Diffractogramme sur poudre de l'échantillon T5-P3 après le test dans l'intervalle $[18-40]^\circ 2\theta$ (b), comparé au diffractogramme de référence du Blanc de Plomb pur de la marque Laverdure (a). Pics de l'hydrocérusite (H) et pics de la cérusite (C).

En présence de chaux éteinte, des pics associés à de nouveaux composés du plomb sont apparus. Il s'agit principalement de l'oxyde hydraté $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDF 77-1895), de la plumbonacrite $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ et de la litharge $\alpha\text{-PbO}$ (figure III-21). L'échantillon T5-CV3 (blanc de plomb et chaux vive) a subi les mêmes transformations. On note cependant que la quantité de litharge formée à l'issue du test semble plus importante, au détriment de l'hydrocérusite et de la plumbonacrite dont les pics sont sensiblement moins intenses que pour l'échantillon T5-CE3.

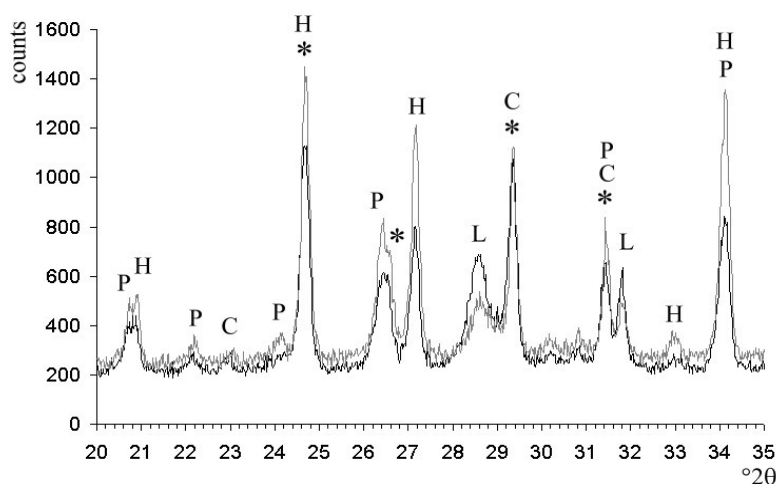


Figure III-21: Diffractogrammes sur poudre de l'échantillon T5-CE3 (en gris) et T5-CV3 (en noir) après le test dans l'intervalle $[14-40]^\circ 2\theta$, montrant la présence d'hydrocérusite (H), de plumbonacrite (P), de litharge (L), de calcite (C) et de l'oxyde hydraté $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*).

Litharge (série 4)

L'échantillon de Litharge « pure » (composé à l'origine de massicot, majoritaire, de litharge et de plumbonacrite, minoritaires) a subi différentes transformations, si on se réfère à la comparaison des diffractogrammes obtenus avant et après le test dans des conditions d'acquisition identiques. En particulier, on note une forte augmentation des pics de la plumbonacrite (figure III-22a). Pour les échantillons T5-CE4 et T5-CV4, la transformation la plus significative, hormis l'apparition de calcite, correspond à la conversion du massicot $\beta\text{-PbO}$ en litharge $\alpha\text{-PbO}$ (figure III-22b).

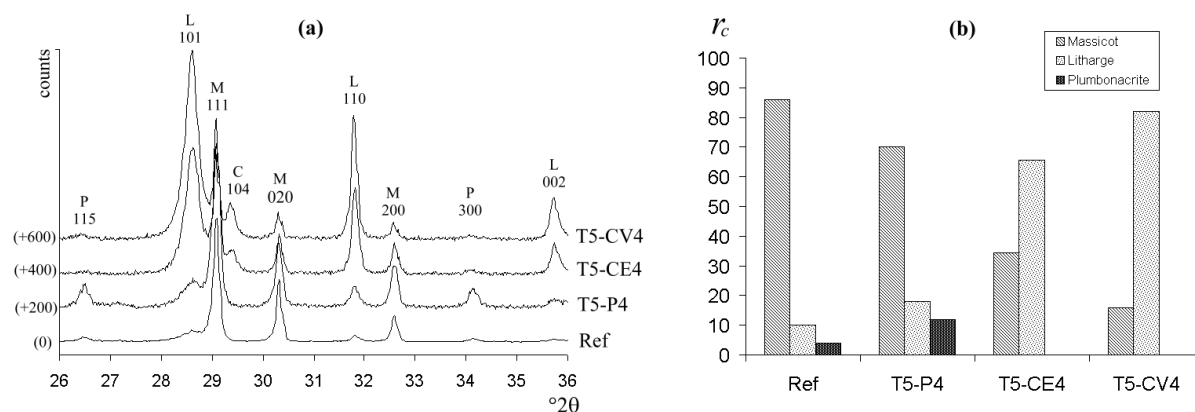


Figure III-22: (a) Diffractogrammes des échantillons T5-P4, T5-CE4 et T5-CV4 comparés au diffractogramme de référence de la Litharge (Laverdure) dans l'intervalle $[26-36]^{\circ}2\theta$. Pics de la plumbonacrite (P), de la litharge (L), du massicot (M) et de la calcite (C). (b) Proportions estimées en massicot, plumbonacrite et litharge dans le pigment de référence (Litharge Laverdure) et les échantillons T5-P4, T5-CE4 et T5-CV4.

III.1.3.2. T6- Effets combinés du peroxyde d'hydrogène et de la chaux éteinte sur les pigments bruts

Un mode opératoire analogue à celui indiqué ci-dessus a été mis en œuvre. Dans le fond d'une boîte étanche (18 cm x 24 cm x 12 cm), ont été placées deux réserves de peroxyde d'hydrogène à 35% (vol), présentant une surface totale de 50 cm² environ. La pression de H₂O₂ dans l'atmosphère confinée de la boîte a été estimée par calcul à 50Pa à la température de 25°C. Les produits ont été déposés sur des lames de verre, à l'état pur, ou en mélange avec de la calcite ou de la chaux éteinte en poudre (tableau III-6).

Les transformations éventuelles ont été mises en évidence par comparaison des diffractogrammes obtenus avant et après le test (durée totale : 35 jours), avec des conditions d'analyse identiques (Cu-K α ; 40kV/55mA ; $[5-75]^{\circ}2\theta$; 0,0174°/pas ; 4,96 sec/pas].

	Minium	Litharge	Blanc de Plomb	Massicot	Plattnérite (Merck)	Pb ₃ O ₄ pur
	Laverdure					
Produit pur 0,200g	T6-a1	T6-b1	T6-c1	T6-d1	T6-e1	T6-f1
+0,100g CaCO ₃	T6-a2	T6-b2	T6-c2	T6-d2	T6-e2	T6-f2
+0,100g Ca(OH) ₂	T6-a3	T6-b3	T6-c3	T6-d3	T6-e3	T6-f3

Tableau III-6: Composition et référence des produits utilisés lors du test T6.

A l'issue du test, l'orthoplombate de plomb Pb_3O_4 , présent dans les échantillons T6-a et T6-f, n'a pas subi de transformation. Dans le cas du Minium de marque Laverdure, les pics associés à la présence de litharge et de massicot ont disparu, sans que l'apparition de nouveaux composés ait pu être mise en évidence. Dans la série T6-b (Litharge de marque Laverdure), les transformations diffèrent selon que le pigment initial était pur ou mélangé à de la chaux éteinte ou de la calcite. Dans les deux premiers cas, on note une diminution des pics associés à la plumbonacrite. Au contraire, en présence de calcite, les pics de la plumbonacrite ont augmenté. Par ailleurs, on observe dans tous le cas une nette diminution de l'intensité des pics associés à la présence de litharge.

Pour tous les échantillons contenant du blanc de plomb (T6-c), on observe l'apparition des pics de la plumbonacrite (*figure III-23*). Ceux ci sont d'une intensité à peu près égale dans les échantillons pur (T6-c1) et contenant de la calcite (T6-c2), et nettement supérieure dans l'échantillon préparé avec de la chaux éteinte (T6-c3).

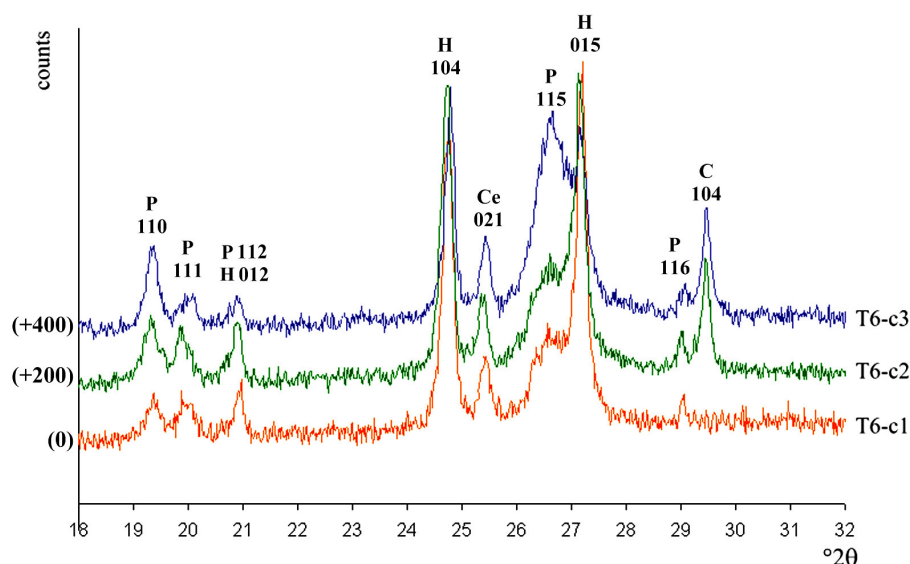


Figure III-23: Diffractogrammes sur poudre dans l'intervalle $[18-32]^{\circ}2\theta$ des échantillons T6-c1 (en orange), T6-c2 (en vert) et T6-c3 (en bleu) après le test. Pics de la plumbonacrite (P), de l'hydrocérusite (H), de la cérusite (Ce) et de la calcite (C).

Les principales transformations du massicot de marque Laverdure correspondent d'une part à sa conversion partielle en litharge, d'une égale amplitude pour les échantillons T6-d1 à T6-d3, et d'autre part à l'augmentation de la quantité de plumbonacrite. Celle-ci est particulièrement intense dans le cas de l'échantillon de massicot pur.

La seule transformation notable de la plattnérite correspond à l'apparition de litharge dans l'échantillon contenant de la chaux éteinte (échantillon T6-e3), simultanément à la formation de calcite. Les pics associés à la litharge sont particulièrement larges ($0,478^{\circ}2\theta$ pour la réflexion 101), ce qui révèle la formation de cristaux de très petite taille apparente. La formule de Scherrer donne une taille apparente moyenne de 20 nm environ.

III.1.3.3. T7- Effets combinés d'un environnement carbonaté ou alcalin et d'une source d'acide sulfurique.

Ce test a été réalisé dans une enceinte étanche comportant une réserve d'eau suffisante pour maintenir une humidité relative saturée. Les pigments purs (1 g), mélangés à de la chaux éteinte (0,2 g) ou du carbonate de calcium (0,2 g), ont été déposés sur des lames de verre puis dispersés dans de l'éthanol afin d'obtenir rapidement une surface plane et sèche. Des béchers contenant 20 mL d'une solution d'acide sulfurique à 20% (vol.) sont placés aux quatre angles de l'enceinte.

	Laverdure			Merck		Pb ₃ O ₄
	Minium	Massicot	Blanc de Plomb	Red Lead(II) Oxide	Lead(IV) oxide	
Produit pur (1,000g)	T7-a1	T7-b1	T7-c1	T7-d1	T7-e1	T7-f1
+0,200g CaCO ₃	T7-a2	T7-b2	T7-c2	T7-d2	T7-e2	T7-f2
+0,200g Ca(OH) ₂	T7-a3	T7-b3	T7-c3	T7-d3	T7-e3	T7-f3

Tableau III-7: Composition et référence des échantillons utilisés au cours du test T7.

Chaque lame a été caractérisée avant et après le test (durée totale : 33 jours) par diffraction de rayons X (Cu-K α ; 40 kV/55mA ; [5-75] $^{\circ}$ 2 θ ; 0,0174 $^{\circ}$ 2 θ /pas ; 5 sec./pas).

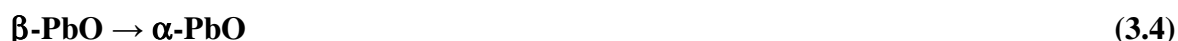
D'une manière générale, les transformations en présence de vapeur d'acide sulfurique en milieu humide saturé sont similaires à celles observées en l'absence de vapeurs d'acide (test 5). En particulier, le composé Pb₃O₄, présent dans les échantillons des séries T7-a et T7-f, n'a pas subi de transformation cristallochimique au cours de ce test. Par ailleurs, la conversion du massicot en litharge (échantillons des séries T7-a, T7-b et T7-d), accentuée en milieu alcalin, est favorisée par la présence de litharge dans les produits de départ. Cette transformation s'accompagne, en l'absence de chaux, de la formation d'hydroxy-carbonates de plomb (hydrocérusite, plumbonacrite) à partir des monoxydes de plomb.

Il est possible que la durée du test ait été trop courte pour que la présence d'acide sulfurique entraîne la formation de sulfates de plomb (lanarkite PbSO₄.PbO, anglésite PbSO₄) et/ou de calcium (gypse CaSO₄.2H₂O) dans des quantités détectables par diffraction de rayons X.

III.1.4. Discussion

III.1.4.1.a. Effets de l'humidité et de la chaux

La présence d'eau sous forme liquide (**test 1**) ou gazeuse (**tests 5 et 7**) favorise la conversion du massicot, métastable, en litharge, stable à température ambiante (réaction 3.4). La présence de litharge dans les échantillons de départ (Litharge Laverdure, « Red Lead(II) Oxide » Merck) semble favoriser cette transformation, selon un mécanisme probable de surcroissance sur des germes déjà présents*.



En outre, en l'absence de chaux, les monoxydes de plomb se transforment au contact des ions carbonates dissous dans l'eau. Les réactions d'hydratation et de carbonatation mènent à la formation de plumbonacrite $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ (réaction 3.5[†]) et/ou d'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2$ (réaction 3.6[†]). Ces réactions sont nettement plus efficaces avec la litharge qu'avec le massicot, ce qui permet d'envisager le chemin réactionnel suivant :



En présence de chaux, ces réactions de carbonatation sont inhibées par la plus grande réactivité de CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vis à vis du carbonate. Cette même réactivité pourrait être à l'origine de la décomposition du blanc de plomb (hydrocérusite) par décarbonatation et déshydratation partielles, mise en évidence dans le test T6. Ces réactions mènent à la formation de plumbonacrite (réaction 3.7[†]), de l'oxyde hydraté $3\text{PbO}.\text{H}_2\text{O}$ (réaction 3.8[†]) et, en milieu fortement alcalin, de litharge (réaction 3.9[†]).



La présence de peroxyde d'hydrogène, en solution concentrée (**test 2**) ou à l'état de vapeur (**test 6**), ne semble pas avoir d'effet autre que celui de la vapeur d'eau[‡]. Néanmoins, la combinaison de H_2O_2 et de chaux éteinte se traduit par la réduction partielle de $\beta\text{-PbO}_2$ en litharge. Enfin, dans tous les cas (tests 1,2,5,6,7), aucune transformation du composé Pb_3O_4 n'a pu être mise en évidence.

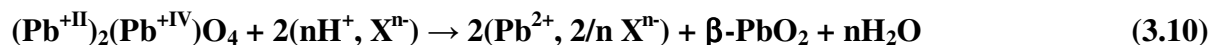
* On pourrait dans ce cas qualifier les échantillons de "systèmesensemencés".

[†] Bilans réactionnels proposés à titre indicatif.

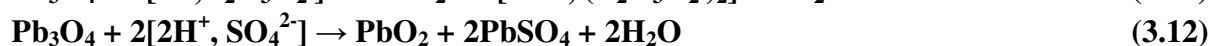
[‡] Ce résultat est surprenant, étant donné le potentiel redox élevé du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,77\text{V}$).

III.1.4.1.b. Effet des acides

Les deux formes du monoxyde de plomb (litharge/massicot), présentes dans le pigment commercial, sont dissoutes dans les acides acétique et sulfurique, même dilués (**tests 3 et 4**). De plus, on observe avec le composé Pb_3O_4 un phénomène conduisant à la cristallisation du plomb tétravalent sous forme de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$, selon le bilan réactionnel hypothétique suivant :



A l'issue du traitement à l'acide acétique (**test 3**), l'acétate de plomb vraisemblablement formé au cours de cette réaction (réaction 3.11) a été éliminé durant la phase de lavage et de séchage des échantillons. En milieu sulfaté (**test 4**), le plomb divalent mis en solution précipite sous forme de sulfate de plomb (réaction 3.12).



Ces bilans réactionnels correspondent au phénomène de disproportionnation (ou dissolution sélective) qui désigne la mise en solution, dans les composés homonucléaires à valence multiple, d'une partie seulement des ions formant le réseau cristallin. Ces réactions concernent généralement des oxydes en milieu acide dilué. D'après Moreno *et al.* (2001), la transformation du minium en plattnérite par disproportionnation ne nécessite pas la dissolution complète de Pb_3O_4 . L'évolution de Pb_3O_4 vers PbO_2 résulterait de l'expulsion des ions $\text{Pb}(\text{II})$, suivie d'un réarrangement des ions $\text{Pb}(\text{IV})$ en coordination octaédrique. Il semble cependant que le processus général de disproportionnation soit réalisé *via* la destruction complète de l'édifice cristallin par dissolution, suivie de la recristallisation de l'espèce stable dans les conditions données de pH, de concentration et de température (Baronnet, communication privée, déc. 2004).

L'élargissement des pics de diffraction de $\beta\text{-PbO}_2$ avec l'augmentation de l'acidité a été interprétée en termes de "taille moyenne des cristallites" et de "baisse de la cristallinité". On peut expliquer ce phénomène, de manière plus rigoureuse, en considérant la stœchiométrie et la structure réelles de la plattnérite. La présence de plomb divalent serait compensée par des ions hydroxyl formant localement des domaines amorphes (Petersson *et al.*, 2000). Une formule développée de la plattnérite pourrait s'écrire:



Dans leurs différents travaux sur les batteries acides au plomb, Pavlov *et al.* (1970 à 1981) ont montré que les particules de plattnérite sont des systèmes hétérogènes formés de zones bien cristallisées et de zones amorphes correspondant à un gel d'oxyde hydraté $\text{PbO}(\text{OH})_2$. La disproportionnation de Pb_3O_4 en milieu acide pourrait donc s'accompagner de l'insertion d'hydrogène dans la structure cristalline finale sous forme de domaines hydratés amorphes, responsable à la fois de la diminution de la taille moyenne des domaines cohérents (élargissement des pics de diffraction de $\beta\text{-PbO}_2$) et de la baisse de la cristallinité globale des échantillons (décroissance de l'intensité absolue des pics de diffraction de $\beta\text{-PbO}_2$).

III.2. Tests de vieillissement artificiel d'éprouvettes peintes

III.2.1. T8- Test à humidité saturée et température ambiante

III.2.1.1. Principe

Ce premier test a été réalisé afin d'évaluer les effets d'une humidité saturée (HR=100%) sur le Minium et le Blanc de Plomb appliqués *a fresco* sur support neutre. Un béton cellulaire silico-calcaire a été choisi pour sa facilité d'emploi et son inertie chimique. Les pigments, de la marque Laverdure, ont été délayés dans de l'eau distillée et étendus sur enduit frais. Pour la réalisation de l'enduit, de la chaux éteinte pure a été obtenue par une cuisson à 500°C pendant 4 heures de carbonate de calcium en poudre de marque Jefco, suivie par une hydratation à l'eau distillée. Afin d'obtenir la consistance adéquate, la chaux éteinte a été mélangée avec de l'eau distillée et de la poudre de marbre. Trois couches d'enduit ont été successivement appliquées sur le support préalablement mouillé.

L'éprouvette, référencée E1, a été placée dans une enceinte étanche en Plexiglas comportant une réserve d'eau distillée et munie d'un capteur thermo-hygrométrique (Teststor 171), programmé pour des mesures toutes les heures (figure III-24). Pendant la durée totale du test, soit 90 jours, la température ambiante est de $23,4 \pm 2,1$ °C. L'humidité relative, hormis quelques chutes ponctuelles dues à l'ouverture de l'enceinte, s'est maintenue à saturation.

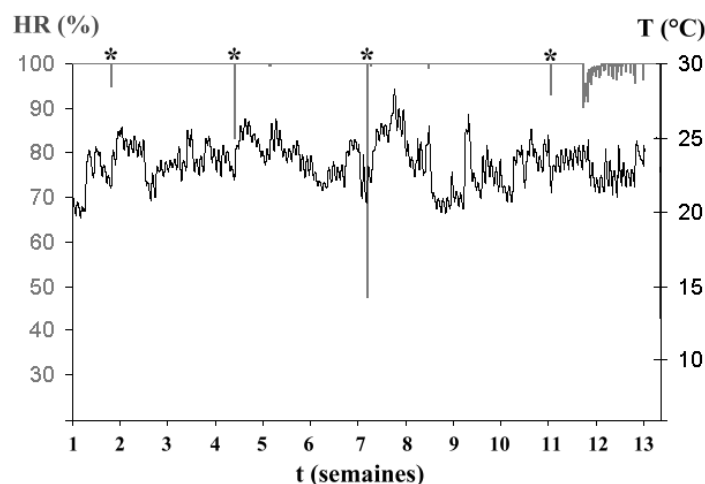


Figure III-24: Evolution de la température et de l'humidité relative au cours du test T8. *Baisses momentanées de l'humidité relative au cours de l'ouverture de l'enceinte.

III.2.1.2. Résultats

A l'issue du test T8, aucune décoloration n'est visible à la surface des zones peintes avec du Minium. La comparaison des mesures colorimétriques avant et après le test n'ont pas révélé de tendance significative. Cependant, les analyses par diffraction de rayons X révèlent la quasi-disparition des monoxydes de plomb (massicot, litharge) présents dans le pigment brut (figure III-25). Les analyses n'ont pas mis en évidence de nouvelle phase plombifère cristallisée.

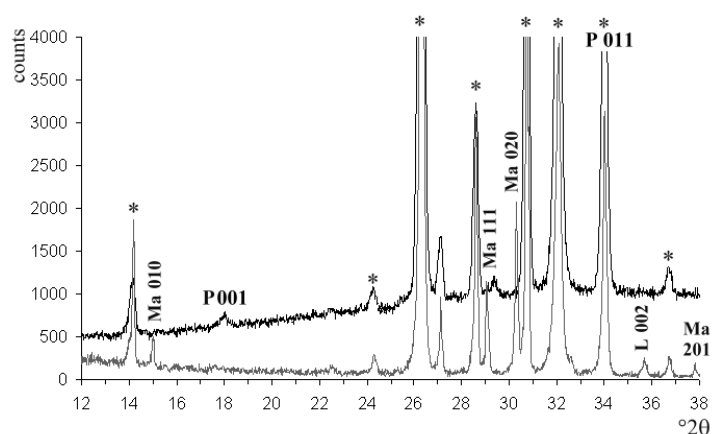


Figure III-25: Diffractogramme obtenu en surface de l'éprouvette E1 (en noir) comparé au diffractogramme de référence du Minium de marque Laverdure (en gris). Pics du minium Pb_3O_4 (*), de la portlandite $Ca(OH)_2$ (P), du massicot $\beta-PbO$ (Ma) et de la litharge $\alpha-PbO$ (L).

Deux types de décolorations sont apparues à la surface de l'éprouvette réalisée avec le blanc de plomb. On observe d'une part une phase de couleur rouge-orangée, présente sous la forme de taches ponctuelles quasi-circulaires ou d'une couche homogène (figure III-26). Une seconde phase, de couleur vert-jaune, est apparue sous la forme de cristaux de morphologie dendritique assemblés en étoiles de plusieurs centaines de micromètres de diamètre. La superposition de ces cristaux forme une couche homogène qui semble recouvrir localement la couche de couleur orangée.

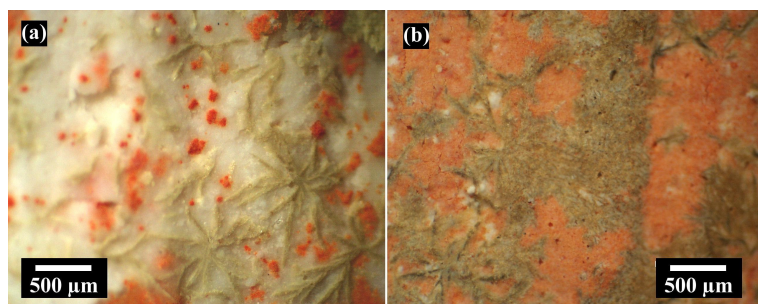


Figure III-26: Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'éprouvette E1 (Blanc de Plomb) à l'issue du test T8, montrant la formation de phases secondaires de couleur rouge-orangé ou jaune-vert. Grandissement d'origine x40.

Des analyses superficielles par diffraction de rayons X ont été menées en mode « focalisé » dans des zones présentant les deux types de décolorations en proportions analogues. Elles montrent la présence majoritaire de massicot $\beta-PbO$, de minium Pb_3O_4 et de litharge $\alpha-PbO$ ainsi que de la calcite $CaCO_3$ (figure III-27).

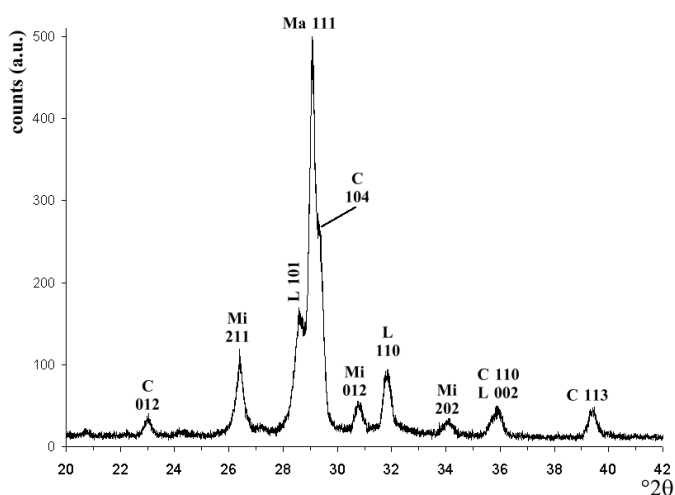


Figure III-27: Diffractogramme obtenu en mode focalisé en surface de la couche picturale altérée de l'éprouvette E1 (zone présentant les décolorations verdâtre et rouge-orangé). Pics du massicot $\beta-PbO$ (Ma), de la litharge $\alpha-PbO$ (L), du minium Pb_3O_4 (Mi) et de la calcite $CaCO_3$ (C).

Ces résultats sont corroborés par les analyses en micro-spectrométrie Raman. Les spectres obtenus ponctuellement dans les zones rouges, avec une résolution latérale de l'ordre de 3 micromètres, correspondent à la superposition des spectres de Pb_3O_4 et $\alpha\text{-PbO}$ (litharge), et comprennent également le pic principal de CaCO_3 (figure III-28a). Les efflorescences et surfaces de couleur vert-jaune sont uniquement constituées de cristaux de massicot (figure III-28b).

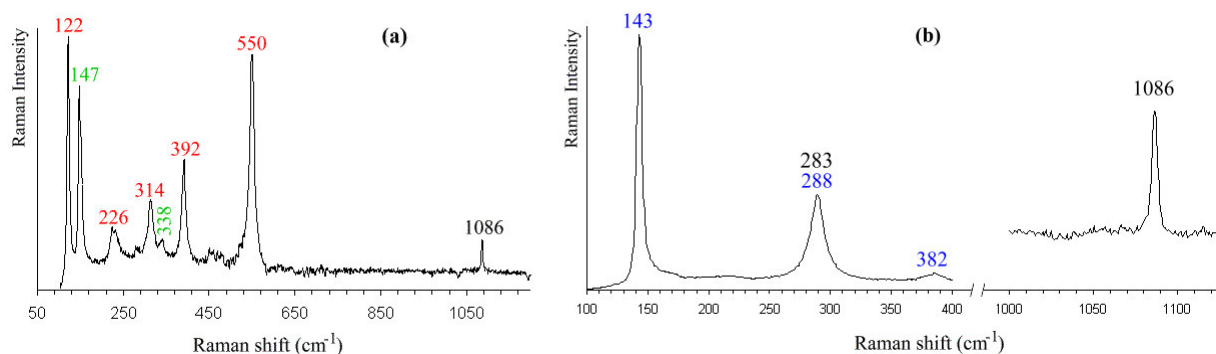


Figure III-28: Spectres de diffusion Raman obtenus ponctuellement en surface de la couche d'altération de l'éprouvette E1. (a) zones de couleur rouge-orangé, présentant les pics de Pb_3O_4 (en rouge), de la litharge $\alpha\text{-PbO}$ (en vert) et de la calcite CaCO_3 (en noir); (b) zones de couleur vert-jaune: pics du massicot $\beta\text{-PbO}$ (en bleu) et de la calcite (en noir). Conditions d'acquisition: $\lambda=785\text{nm}$, $P=0,25\text{mW}$, $40\text{sec} \times 4\text{acc}$.

Les observations de la surface et de la stratigraphie de la couche picturale semblent indiquer que les deux phases d'altération sont apparues indépendamment et dans toute l'épaisseur de la couche picturale (figure III-29a). Le massicot constituant la couche vert-jaune est présent sous forme d'aiguilles d'un diamètre moyen de quelques micromètres et sont assemblés en fuseaux, formant par endroits des agrégats compacts et désordonnés (figure III-29b). Dans les zones de couleur rouge-orangée, contenant Pb_3O_4 et $\alpha\text{-PbO}$, la couche picturale est formée de sphères de quelques micromètres de diamètre. Ces sphères sont constituées de cristaux aciculaires de diamètre sub-micrométrique, présentant un arrangement radiaire (figure III-29c). La phase environnant les cristaux plombifères, translucide en microscopie photonique, apparaît au MEB sous la forme de grains de taille micrométrique et de faible densité. Il s'agit vraisemblablement de calcite CaCO_3 , dont la présence a été mise en évidence par Diffraction de Rayons X et par micro-spectrométrie Raman.

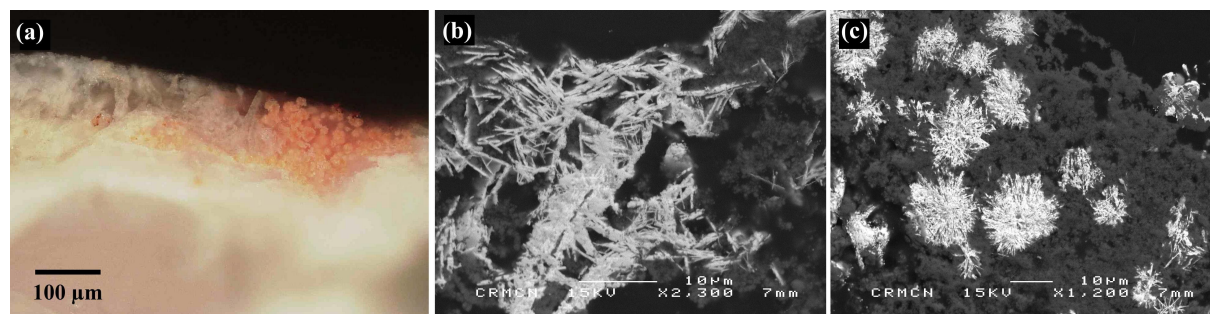


Figure III-29: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'éprouvette E1 après le test (lumière réfléchie, $\times 200$). Vues en microscopie électronique à balayage des cristaux de couleur jaune (b) et de couleur rouge (c) (électrons rétrodiffusés, $\times 2300$ et $\times 1200$ respectivement).

III.2.2. T9- Test en enceinte climatique

III.2.2.1. Principe

Ce second test de vieillissement artificiel, basé sur des variations simultanées de l'humidité relative et de la température, a été effectué dans une enceinte climatique de marque Vötsch (modèle VT 4034). Les paramètres ont été choisis sur la base de mesures thermo-hygrométriques effectuées dans la cathédrale d'Aix-en-Provence*. Une série d'éprouvettes a été réalisée selon différentes techniques picturales classiques (*tableau III-8*). Le support choisi est un calcaire coquiller (pierre du Gard) découpé en pavés de dimensions 10cm x 10cm x 3cm. Hormis sur une éprouvette réalisée *a fresco*, référencée AF, les pigments (Minium et Blanc de Plomb de la marque Laverdure†) ont été appliqués avec un liant organique (H: huile de lin, O: jaune d'œuf, Col: colle de peau) ou minéral (C: eau de chaux) sur un enduit sec à base de chaux (ES)‡.

Liant Enduit	Chaux	Huile de lin	Jaune d'œuf	Colle de peau
Aucun	ESC	ESH	ESO	ESCol
Lait de chaux	ESCC	ESCH	ESCO	ESCCol
Plâtre	ESPC	ESPH	ESPO	ESPCol

Tableau III-8: Références et caractéristiques techniques des éprouvettes peintes sur enduit sec utilisées au cours du test de vieillissement artificiel en enceinte climatique (T9).

L'ensemble des éprouvettes a subi de février à mai 2000 une série de 350 cycles de 8 heures, chaque cycle étant constitué d'une succession de quatre phases climatiques extrêmes, d'une durée de 90 minutes chacune, avec des transitions linéaires d'une durée de 30 minutes (*figure III-30*).

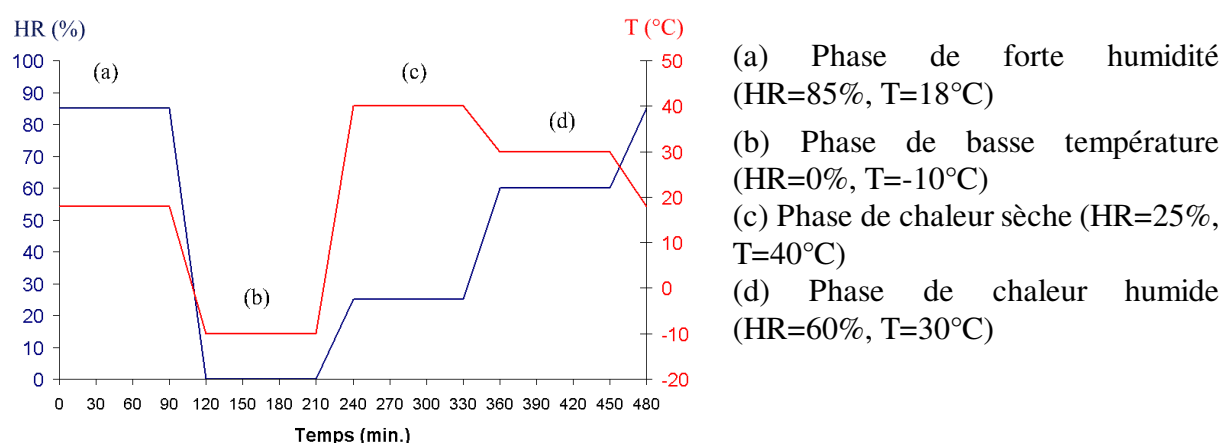


Figure III-30: Variations programmées de la température et de l'humidité relative déterminant un cycle de vieillissement artificiel pour la recreation des altérations du Minium et du Blanc de Plomb (test T9).

*dans le cadre d'une étude sur les conditions de conservation des peintures murales dans la région Provence Alpes Côte d'Azur (Vallet, communication privée).

†Sur la composition des pigments de la marque Laverdure, voir le chapitre II.2.

‡Ces éprouvettes ont fait l'objet d'études concernant l'influence de la nature du liant sur les transformations et les décolorations du Minium (Marfaing, 2000) et du Blanc de Plomb (Delqué, 2001 ; Genton, 2002).

Des mesures spectrales en réflectance diffuse ont été effectuées afin de décrire les variations chromatiques provoquées par le test de vieillissement artificiel (Annexe 3). Celles-ci sont exprimées dans l'espace colorimétrique CIE $L^*a^*b^*$ 1976.

Par ailleurs, les effets du test sur la composition de la couche picturale ont été évalués par comparaison des analyses minéralogiques des éprouvettes ayant subi le test de vieillissement (suffixe -V) et d'éprouvettes témoin entreposées à l'abri de la lumière et à température ambiante (suffixe -T). L'ensemble des échantillons a été analysé par diffraction de rayons X, en mode « macroscopique », dans les conditions expérimentales suivantes : $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ (Cu-K α) ; 40kV/55mA ; 0,017°/pas ; 10 sec./pas.

III.2.2.2. Résultats

III.2.2.2.a. Eprouvettes au Minium

A l'issue du test de vieillissement, les éprouvettes peintes avec le Minium présentent un aspect visuel similaire à celui des éprouvettes témoin. Les mesures colorimétriques par spectrophotométrie en réflectance diffuse ont cependant permis de mettre en évidence des différences chromatiques entre les éprouvettes témoin et les éprouvettes ayant subi le test de vieillissement (Annexe 3a). La clarté (L^*) est inchangée, aux incertitudes des mesures près (figure III-31).

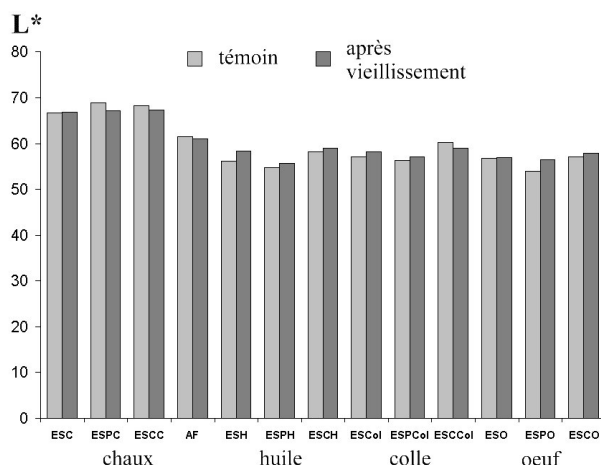


Figure III-31: Eprouvettes au Minium : Valeurs de la clarté L^* mesurée par spectrophotométrie en réflectance diffuse à la surface des éprouvettes témoin (en gris clair) et après vieillissement artificiel (en gris foncé).

Les coordonnées a^* et b^* diffèrent selon la technique d'application du pigment (figure III-32). En particulier, le vieillissement artificiel s'accompagne d'une baisse importante de a^* et b^* pour les éprouvettes contenant de l'huile de lin ou du jaune d'œuf, quelque soit la préparation. Pour les éprouvettes à la chaux, on note une augmentation peu significative des coordonnées a^* et b^* , tandis que pour les éprouvettes à la colle, seule la coordonnée jaune-bleu b^* augmente sensiblement.

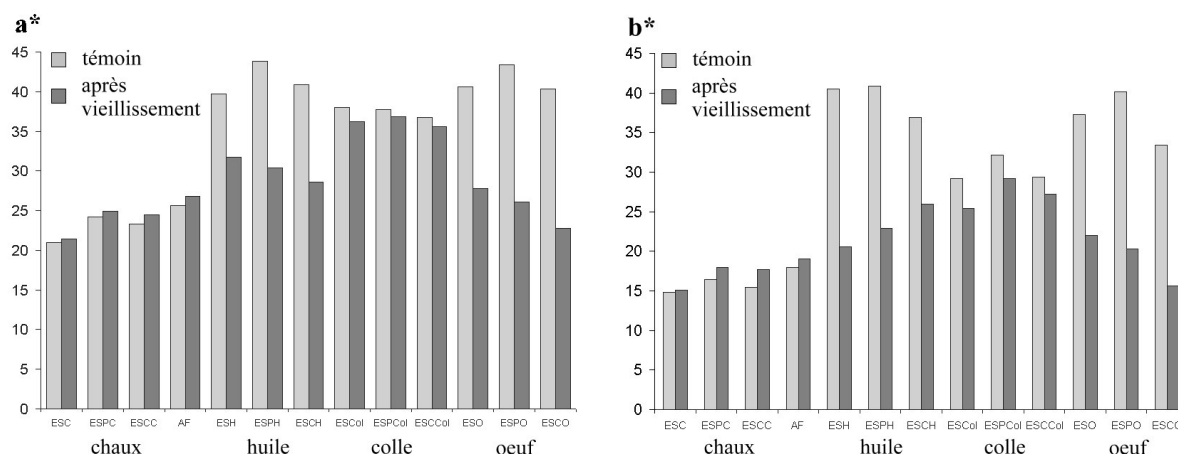


Figure III-32: Éprouvettes au Minium. Comparaison des coordonnées chromatiques a^* et b^* déterminées par spectrophotométrie en réflectance diffuse à la surface des éprouvettes témoin (en gris clair) et après vieillissement artificiel (en gris foncé).

Les analyses de la couche picturale par diffraction de rayons X ont montré la persistance des composés plombifères initialement présents dans le pigment (Pb_3O_4 et β - PbO principalement), ainsi que de la brucite $Mg(OH)_2$ présente dans la chaux. Celle-ci a vraisemblablement été préparée à partir d'un calcaire dolomitique contenant une certaine proportion de carbonate de magnésium $MgCO_3$.

Dans le cas des éprouvettes à la chaux, les variations de l'humidité relative et de la température ont favorisé le processus de carbonatation de l'hydroxyde de calcium (figure III-33). Les seules transformations minéralogiques concernant les composés du plomb pourraient être la formation du carbonate de plomb et de magnésium $PbMg(CO_3)_2$ et de la cérusite $PbCO_3$. Les pics principaux de ces deux composés apparaissent, avec une faible intensité, sur les diffractogrammes relatifs aux éprouvettes réalisées à la chaux. Aucune autre modification de la composition minéralogique n'a pu être mise en évidence, que ce soit par diffraction de rayons X ou par spectrométrie Raman.

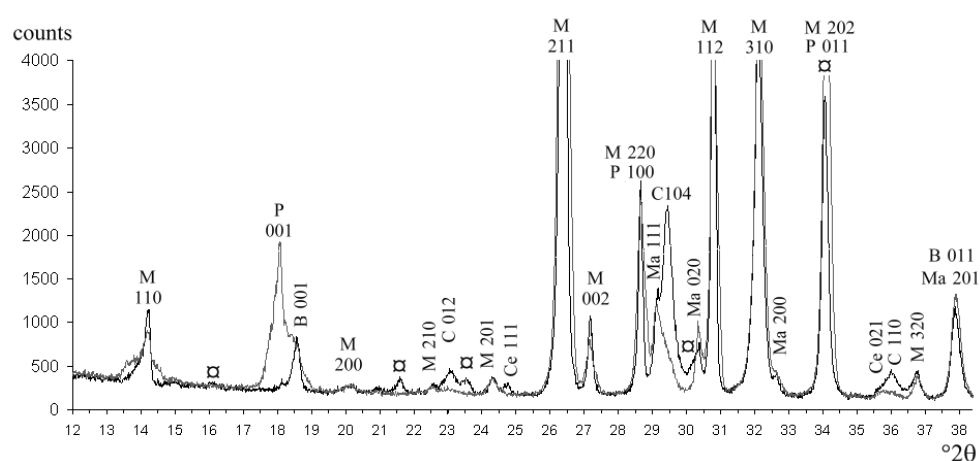


Figure III-33: Diffractogrammes obtenus en surface des éprouvettes ESCC-T (en gris) et ESCC-V (en noir), montrant la persistance des constituants du pigment (M : minium Pb_3O_4 et Ma: massicot β - PbO), ainsi que la disparition des pics de la portlandite $Ca(OH)_2$ (P) corrélée à l'apparition des pics de la calcite $CaCO_3$ (C). Pics de la brucite $Mg(OH)_2$ (B), du carbonate de plomb et de magnésium $PbMg(CO_3)_2$ (⌘) et de la cérusite $PbCO_3$ (Ce).

III.2.2.2.b. Eprouvettes au Blanc de Plomb

L'observation visuelle des éprouvettes après le test de vieillissement permet de distinguer un premier groupe, dont l'aspect n'a que peu évolué comprenant les peintures à la chaux et à la colle animale (*figure III-34*), d'un second groupe dont l'aspect de surface présente d'importantes modifications comportant les peintures à l'huile et à l'œuf (*figure III-35*). En particulier, l'éprouvette ESPH-V se distingue par une coloration brune homogène ; la partie centrale de l'éprouvette ESH-V est également assombrie, de même que le contour de la surface de l'éprouvette ESCH-V.

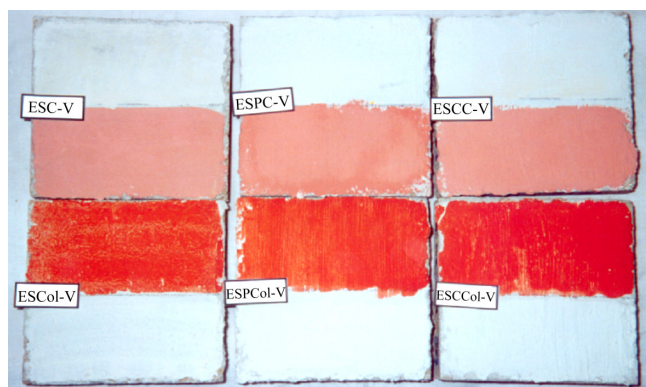


Figure III-34: Vue globale de la surface des éprouvettes à la chaux (ESC-V, ESPC-V, ESCC-V) et à la colle de peau (ESCol-V, ESPCol-V et ESCCol-V) après le test T9.

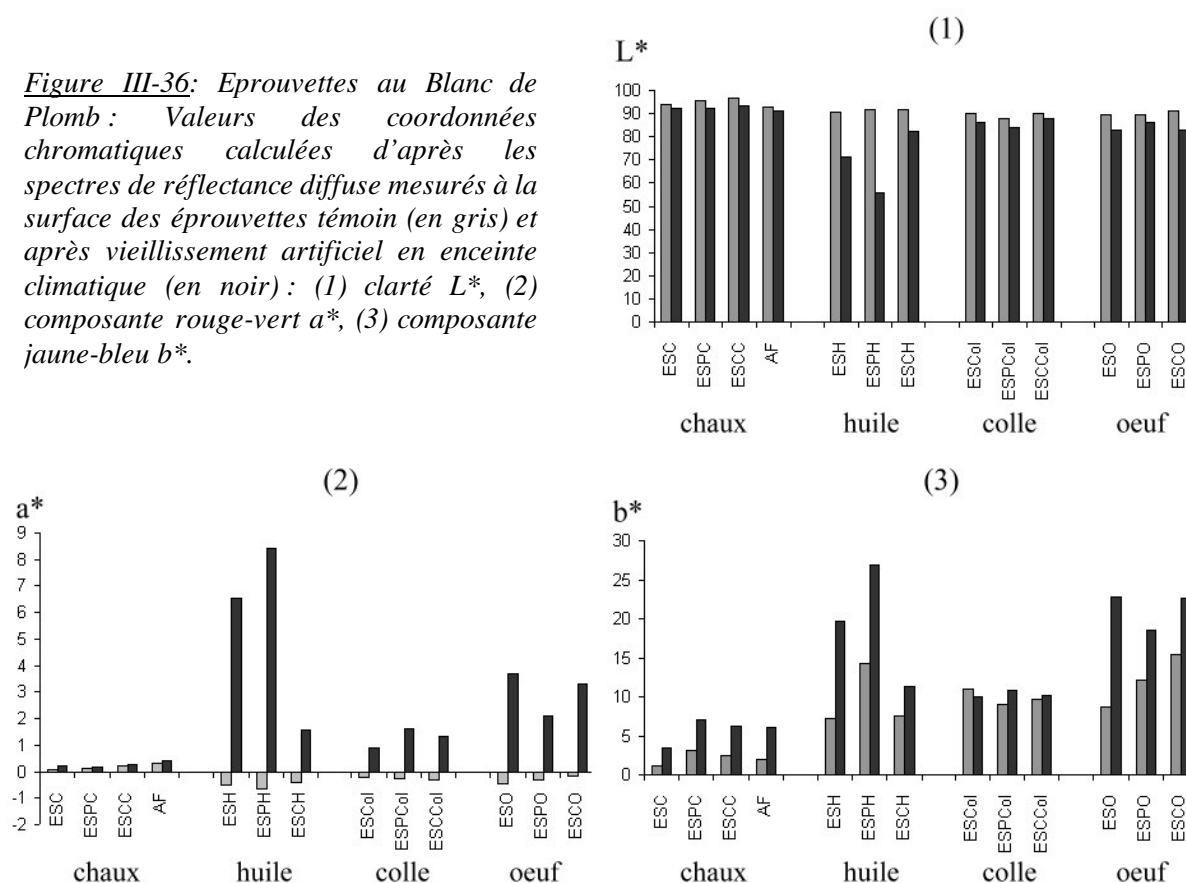


Figure III-35: Vue globale de la surface des éprouvettes à l'œuf (ESO-V, ESPO-V, ESCO-V) et à l'huile (ESH-V, ESPH-V et ESCH-V) après le test T9.

Etude des modifications chromatiques

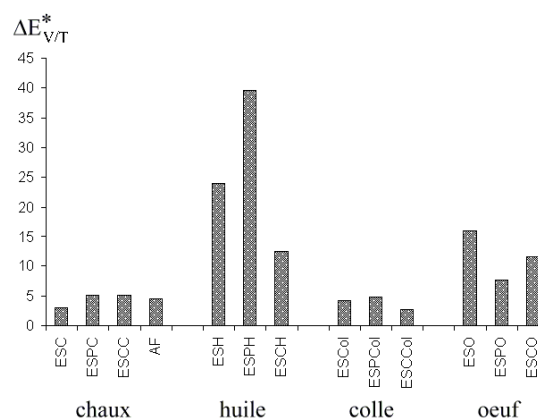
Les différents types de décolorations ont été caractérisés par spectro-colorimétrie. Pour chaque éprouvette, huit mesures ont été effectuées dans les zones présentant l'altération chromatique la plus importante, puis moyennées (Annexe 3b). Les variations de la température et de l'humidité relative imposées pendant le test ont entraîné, comparativement aux éprouvettes témoin, une baisse de la clarté L^* (*figure III-36*). Celle-ci est particulièrement marquée dans le cas des techniques à l'huile, notamment sur enduit de plâtre. L'assombrissement de la couche picturale s'accompagne, en présence de liants organiques, d'une modification importante des composantes chromatiques a^* et b^* . L'augmentation simultanée de a^* et b^* (éprouvettes à l'huile et à l'œuf) traduit une décoloration plus ou moins intense vers les tons orangés ; pour les éprouvettes à la chaux, seule la composante b^* augmente sensiblement, révélant une décoloration vers les tons jaunes. Enfin, pour les éprouvettes à la colle, l'augmentation de a^* indique une tendance au rougissement.

Figure III-36: Eprouvettes au Blanc de Plomb : Valeurs des coordonnées chromatiques calculées d'après les spectres de réflectance diffuse mesurés à la surface des éprouvettes témoin (en gris) et après vieillissement artificiel en enceinte climatique (en noir) : (1) clarté L^ , (2) composante rouge-vert a^* , (3) composante jaune-bleu b^* .*



La variation globale de la couleur superficielle des éprouvettes peut être décrite par l'écart total de couleur $\Delta E^*_{V/T}$, calculé à partir des coordonnées chromatiques moyennes en prenant pour référence les mesures effectuées sur les éprouvettes témoin (figure III-37).

Selon ce point de vue, les éprouvettes à la chaux et à la colle se distinguent par une variation chromatique peu intense et faiblement dépendante de la technique picturale. Au contraire, les décolorations en présence d'huile sont nettement plus intenses sur support de plâtre que sur enduit calcique, notamment en présence de lait de chaux frais. Enfin, les décolorations des peintures à l'œuf, moins contrastées, sont plus marquées sur enduit sec que sur enduit frais ou sur plâtre.



*Figure III-37: Ecart total de couleur ($\Delta E^*_{V/T}$) des éprouvettes vieilles artificiellement (V), en référence aux éprouvettes témoin (T).*

Etude des transformations cristallographiques

-Techniques à la chaux

Pour toutes les éprouvettes réalisées sans liant organique (AF, ESC, ESPC, ESCC), on observe que les pics de diffraction associés à la présence de calcite sont nettement plus intenses pour les éprouvettes vieillies artificiellement que pour les éprouvettes témoin. Au contraire, les pics de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont disparu à l'issue du test de vieillissement. Par ailleurs, les diffractogrammes des éprouvettes réalisées avec de la chaux comme liant contiennent invariablement les pics de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (figure III-38).

En ce qui concerne les composés plombifères, on note la présence de plumbonacrite dans toutes les éprouvettes, avec des proportions plus importantes dans les éprouvettes témoin que dans éprouvettes vieillies. On note également l'apparition à l'issue du test du carbonate de plomb et de magnésium $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ (JCPDF N° 19-691) dans le cas de l'éprouvette ESCC uniquement.

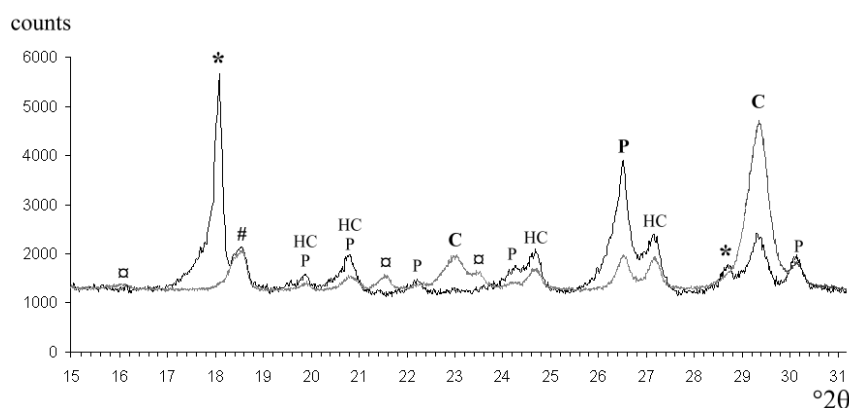


Figure III-38: Diffractogramme des éprouvettes ESCC-V (en gris) et ESCC-T (en noir) dans l'intervalle $[15-31]^\circ 2\theta$. Pics de la portlandite (*), de la brucite (#), de la calcite (C), de $\text{MgPb}(\text{CO}_3)_2$ (□), de l'hydrocérusite (HC) et de la plumbonacrite (P).

L'ensemble des résultats des analyses par DRX sur les éprouvettes à la chaux est résumé dans le *tableau III-9*, où intensités des pics de diffraction sont représentées par les symboles ++ (forte intensité), + (intensité moyenne) et – (intensité nulle ou très faible).

	AF		ESC		ESCC		ESPC	
	V	T	V	T	V	T	V	T
Hydrocérusite	++	+	++	++	++	++	++	++
Plumbonacrite	++	++	+	++	+	++	+	++
Calcite	++	+	++	+	++	+	++	+
Cérusite	-	-	-	-	-	-	+	+
Chaux éteinte	-	+	-	++	-	++	-	++
Brucite	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau III-9: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées à la chaux après le test de vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).

-Peinture à l'huile

Toutes les éprouvettes témoin et vieilles artificiellement contiennent de l'hydrocérusite, de la plumbonacrite et de faibles quantités de lanarkite $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ (*tableau III-10*). Les différences d'intensité des pics attribués à ces trois composés entre les éprouvettes témoin et vieilles sont trop faibles pour être interprétées en termes semi-quantitatifs. En outre, la présence de composés plombifères cristallins de couleur sombre, tels que PbO_2 ou PbS , est à exclure.

	ESH		ESCH		ESPH	
	V	T	V	T	V	T
Hydrocérusite	+	+	+	+	+	+
Plumbonacrite	+	+	+	+	+	+
Cérusite	-	-	-	-	-	+
Lanarkite	+	+	+	+	+	+
Calcite	+	+	+	-	+	+

Tableau III-10: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées à l'huile après vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).

Toutefois, un certain nombre de pics apparus entre 5° et $10^\circ 2\theta$ après le test de vieillissement peuvent être attribués à des composés organiques du plomb, tels que l'acétate hydraté $2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$ ou l'acétate $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$ (*figure III-39*). L'apparition de ces phases organométalliques témoigne de réactions chimiques entre les constituants du pigment (hydrocérusite, cérusite) et le liant huileux au cours du test de vieillissement.

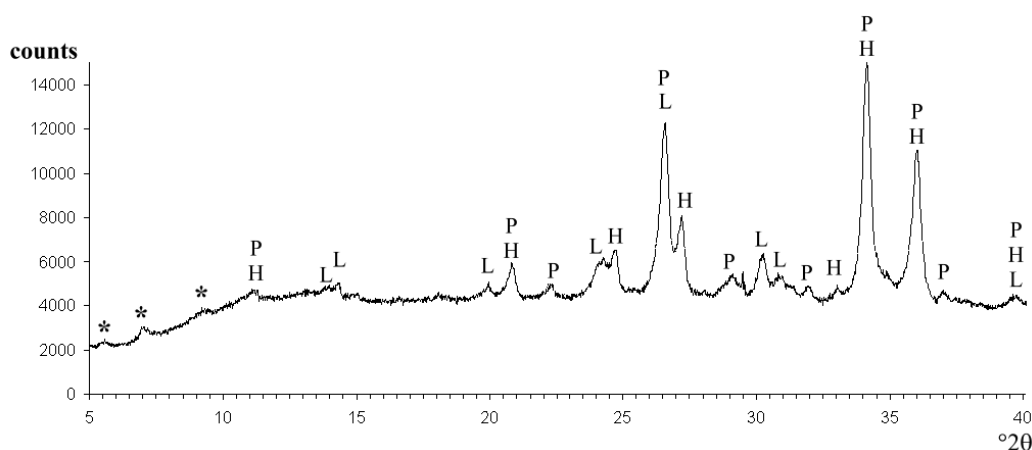


Figure III-39: Diffractogramme de l'éprouvette ESPH-V dans l'intervalle $[5-40]^\circ 2\theta$, montrant la présence de plumbonacrite (P), d'hydrocérusite (H) et de lanarkite (L) ; (*) pics attribués à des composés organiques du plomb (acétates...).

-Détrempe à l'œuf

De même que dans le cas des peinture à l'huile, les éprouvettes réalisées en détrempe à l'œuf ont subi des transformations cristallographiques correspondant à la formation de lanarkite et de plumbonacrite (*tableau III-11*). Hormis certains pics apparus dans les éprouvettes témoin dans les bas angles, peut-être associés à l'acétate de plomb hydraté $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDF N° 18-1740), aucune différence significative de composition n'a pu être mise en évidence entre les éprouvettes témoin et les éprouvettes ayant subi le test.

	ESO		ESCO		ESPO	
	V	T	V	T	V	T
Hydrocérusite	+	+	+	+	+	+
Plumbonacrite	+	++	+	+	+	+
Cérusite	-	-	-	-	-	+
Lanarkite	+	+	+	+	+	+
Calcite	+	+	+	-	+	+

Tableau III-11: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées en détrempe à l'œuf après vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).

-Détrempe à la colle animale

Les analyses par DRX révèlent la présence de sulfates de plomb dans les éprouvettes témoin, tels que la lanarkite ($\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$) ou le composé $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDF N° 29-0781), ainsi que de plumbonacrite $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ (*tableau III-12*). Les pics associés à ces composés sont moins intenses dans les éprouvettes ayant subi le test. Le vieillissement artificiel s'accompagne également de la disparition des pics attribuables à l'acétate de plomb hydraté $2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$.

	ESCoI		ESCCoI		ESPCoI	
	V	T	V	T	V	T
Hydrocérusite	+	+	+	+	+	+
Plumbonacrite	+	++	+	++	+	++
Cérusite	-	-	-	-	-	+
Lanarkite	+	++	+	++	+	++
Calcite	+	+	+	-	-	-

Tableau III-12: Principaux composés détectés par diffraction de rayons X dans les éprouvettes réalisées en détrempe à la colle animale après vieillissement artificiel T9 (V) et dans les éprouvettes témoin (T).

III.2.3. T10- Tests sous illumination UV/Visible

III.2.3.1. Principe

Le dispositif, réalisé à l'atelier du CRMCN, comporte une enceinte étanche en acier inoxydable pourvu d'une fenêtre circulaire en verre de silice (diamètre 5 cm, épaisseur 10 mm), transparente aux UV (*figure III-40a*). La source UV/visible choisie est une lampe de marque Philips (puissance 200 W), dont le spectre d'émission indiqué ci-après est proche du spectre solaire moyen (*figure III-40b*).

Un circuit fermé permet de maintenir dans l'enceinte une atmosphère humide stabilisée. L'air extrait de l'enceinte par une pompe se charge d'humidité par barbotage dans un réservoir d'eau avant de revenir dans l'enceinte. Les paramètres climatiques (température, humidité relative) sont mesurés toutes les heures à l'aide d'un thermo-hygromètre (Testo, modèle Testostor 171).

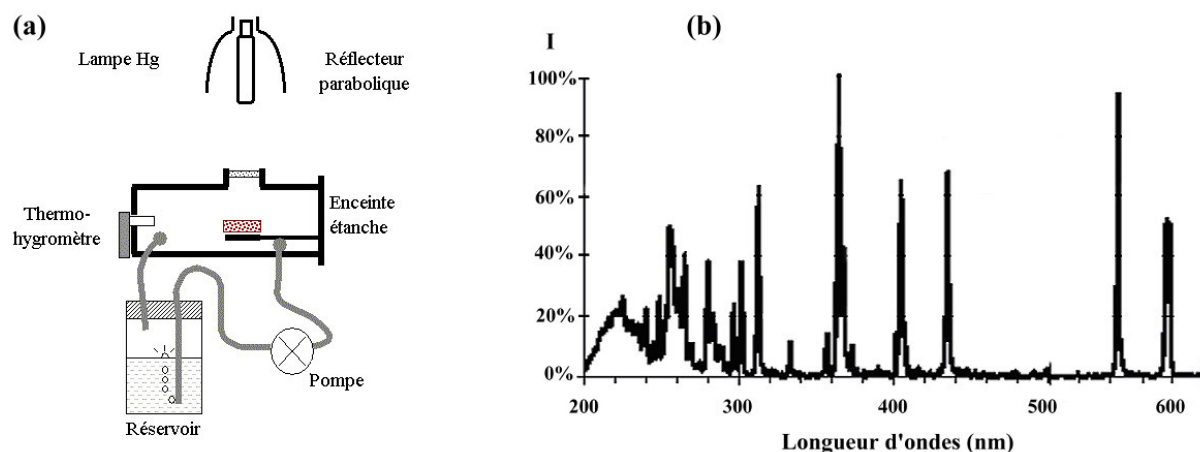


Figure III-40: (a) Schéma du dispositif de vieillissement artificiel sous irradiation UV/Visible et à humidité relative stabilisée. (b) Spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure (Philips, $P=200W$, données constructeur).

III.2.3.2. Résultats

III.2.3.2.a. Test préliminaire (Eprouvette E2)

Dans un premier temps, un essai préliminaire a consisté à exposer aux rayonnements UV/Visible une éprouvette peinte, sans contrôle de l'atmosphère ni des variables climatiques. L'éprouvette, référencée E2, a été réalisée selon la technique *a fresco* avec trois pigments de la marque Laverdure (Minium, Massicot, Litharge) et le minium pur obtenu par traitement thermique de $\beta\text{-PbO}_2$. Un cache métallique comportant une ouverture rectangulaire (2 x 6 mm) a été placé sur la surface peinte avec la Litharge.

A l'issue de ce test, soit après 48 heures d'irradiation, seules les surfaces peintes avec le Massicot et la Litharge semblent avoir subi une transformation. Dans le cas du massicot, celle-ci se traduit par un assombrissement homogène de la couche picturale soumise à l'irradiation (*figure III-41a*). La partie peinte avec la Litharge a subi localement un brunissement, apparemment lié à la présence de reliefs ou de fissures à la surface de la couche picturale (*figure III-41b*).

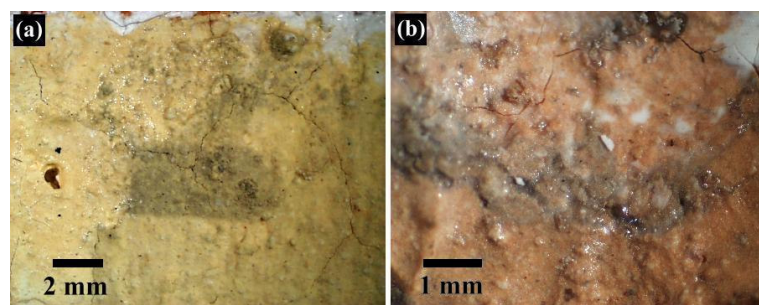


Figure III-41: Vue à la loupe binoculaire de la couche picturale de l'éprouvette E2. (a) Massicot, assombrissement de la zone irradiée (au centre). (b) Litharge, assombrissement localisé dans les dépressions de la couche picturale. Grandissements $\times 20$ et $\times 47$ respectivement.

Les tentatives de caractérisation des éventuelles phases néoformées, que ce soit par diffraction de rayons X ou par micro-spectrométrie Raman, n'ont pas donné de résultats significatifs, les diffractogrammes et spectres obtenus étant identiques dans les zones assombries et les zones n'ayant pas subi de décoloration. Il est raisonnable de penser que les transformations responsables de l'assombrissement de la couche picturale sont trop superficielles pour être détectées par ces méthodes d'analyse.

III.2.3.2.b. Eprouvette E3

L'éprouvette E3 a été réalisée *a fresco* avec les quatre pigments de marque Laverdure (Massicot, Minium, Litharge et Blanc de Plomb). Dès le séchage de la peinture, un cache a été placé au centre de l'éprouvette afin de maintenir une zone sans irradiation (*figure III-42a*). Après stabilisation des conditions thermo-hygrométriques, la température et l'humidité relative ont faiblement varié pendant les 800 heures du test (*figure III-42b*). Les valeurs relevées sont : $\langle T \rangle = 35,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ et $\langle HR \rangle = 50,3 \pm 4,3 \%$.*

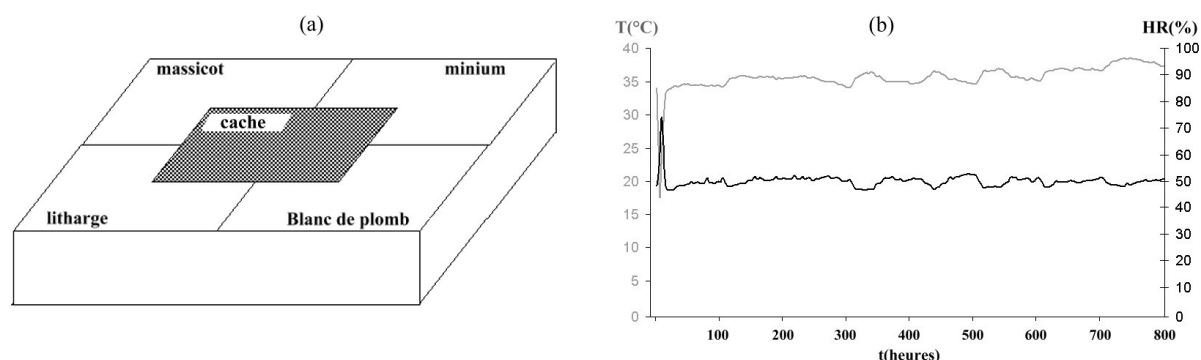


Figure III-42: (a) Représentation schématique de l'éprouvette E3. (b) Variations de la température (en gris) et de l'humidité relative (en noir) dans l'enceinte durant les 800 heures du test.

* L'humidité de l'air dans l'enceinte est donc loin de la saturation, malgré le système de barbotage sensé favoriser l'équilibre liquide-vapeur.

Après 800 heures d'irradiation, le blanc de plomb a subi un brunissement superficiel, indépendamment de l'irradiation (figure III-43). Ceci se traduit, en termes colorimétriques, par une baisse importante de la clarté. La comparaison des données avant et après irradiation indique une variation moyenne $\Delta L^* \approx -17,3$ (Annexe 4).

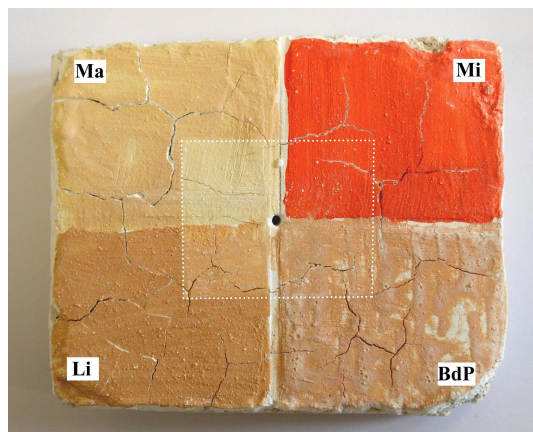


Figure III-43: Photographie de l'éprouvette E3 après le test sous lampe UV/Visible, montrant l'obscurcissement des zones irradiées peintes avec du Massicot (Ma) ou de la Litharge (Li), ainsi que le brunissement de la peinture au Blanc de Plomb (BdP). Aucune décoloration n'est visible à l'œil nu sur la peinture au Minium (Mi).

D'après les analyses par diffraction de rayons X, cette décoloration est due à la formation de litharge et de massicot, dans des proportions approximatives de 25% et 75% respectivement (figure III-44). Ces transformations s'accompagnent de la carbonatation de la chaux, se traduisant par l'apparition des pics de diffraction de la calcite.

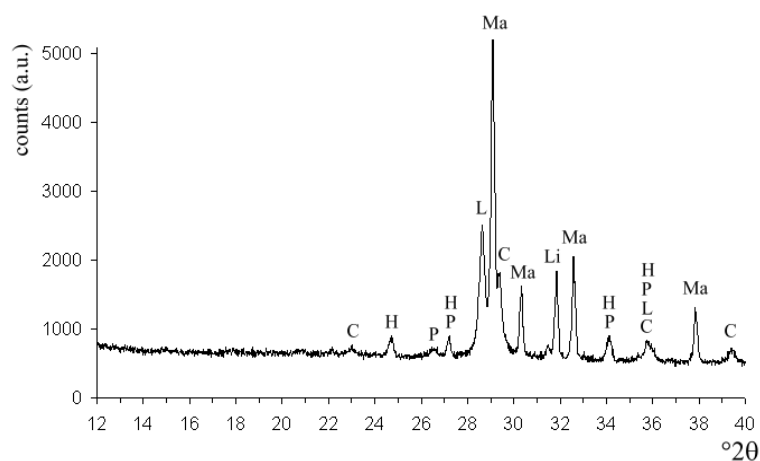


Figure III-44 : Diffractogramme de la surface décolorée du blanc de plomb, montrant la formation de massicot (M), de litharge (L) et de calcite (C).

Les surfaces peintes avec la Litharge, d'une part, et le Massicot, d'autre part, ont subi un obscurcissement dû à l'irradiation ($\Delta L^* \approx -6,8$ et $-5,7$ respectivement). Les analyses par diffraction de rayons X ont révélé, dans les deux cas, que l'irradiation a favorisé la conversion partielle en litharge du massicot présent dans les deux pigments. On observe en effet une augmentation significative des intensités des pics associés à α -PbO, corrélée à la baisse d'intensité des pics de β -PbO (figures III-45 et III-46). Enfin, aucune transformation minéralogique n'a pu être mise en évidence dans la zone peinte avec le Minium, même si on constate une diminution sensible de la clarté dans la zone irradiée ($\Delta L \approx -3,2$).

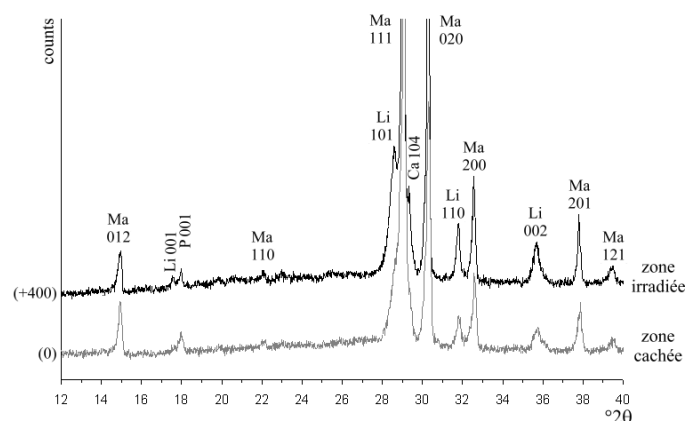


Figure III-45: Diffractogramme obtenu en surface de l'éprouvette E3 (Litharge Laverdure) dans la zone irradiée (en noir) et la zone cachée (en gris). Pics du massicot (Ma), de la litharge (Li), de la portlandite Ca(OH)_2 (P) et de la calcite (Ca).

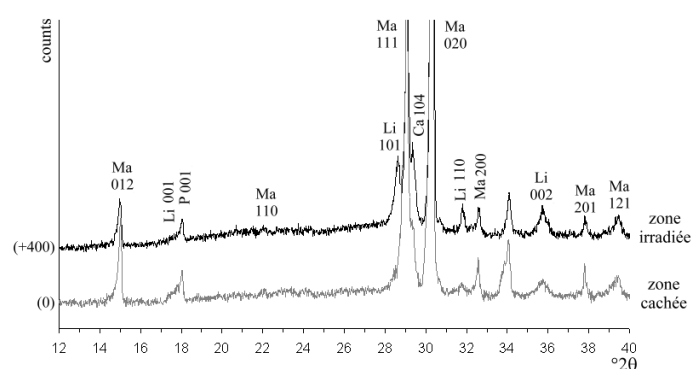


Figure III-46: Diffractogramme obtenu en surface de l'éprouvette E3 (Massicot Laverdure) dans la zone irradiée (en noir) et la zone cachée (en gris). Pics du massicot (Ma), de la litharge (Li), de la portlandite Ca(OH)_2 (P) et de la calcite (Ca).

III.2.3.3. Conclusion des tests sous irradiation UV/Visible

Les essais de vieillissement d'éprouvettes peintes *a fresco* sous irradiation de lumière UV/Visible ont mis en évidence les différences de comportement des pigments au plomb utilisés.

Seuls le Massicot et la Litharge de marque Laverdure, tous deux composés très majoritairement de massicot $\beta\text{-PbO}$, ont subi un obscurcissement au cours de l'irradiation. Cette décoloration semble liée à la conversion partielle du massicot en litharge $\alpha\text{-PbO}$ sous l'effet du rayonnement. En effet, les zones protégées du rayonnement par un cache n'ont pas subi de décoloration significative (Annexe 4) et la composition minéralogique superficielle de la couche picturale est identique avant et après le test, hormis la formation de calcite par carbonatation de la chaux éteinte.

Le Minium n'a pas subi de transformation décelable par diffraction de rayons X ou par spectrométrie Raman, que ce soit lors du test préliminaire ou au cours du test en atmosphère à humidité contrôlée. La baisse sensible de la clarté de la couche picturale dans la zone irradiée pourrait être attribuée à la conversion en litharge d'une partie du massicot présent à l'origine dans le pigment.

Les transformations du Blanc de Plomb observées à l'issue du test ne semblent pas directement liées à l'irradiation. En effet, les transformations de l'hydrocérusite en massicot et en litharge, mises en évidence par les analyses minéralogiques par DRX, sont analogues dans la zone irradiée et la zone protégée par un cache.

III.2.4. Discussion

Les différentes contraintes imposées aux éprouvettes peintes pendant les tests T8 à T10 ont induit, dans certains cas, des transformations cristallochimiques et/ou chromatiques des différents composés plombifères employés comme pigments.

III.2.4.1. Minium Pb_3O_4

Le composé Pb_3O_4 présent dans le Minium s'est avéré particulièrement stable, dans le cadre des tests, notamment en présence d'une humidité saturée (**test T8**), de variations drastiques d'humidité relative et de la température (**test T9**), ou d'une irradiation d'ultraviolets en atmosphère non humide (**test T10**). Le maintien de l'humidité à saturation, favorisant la condensation à la surface de la couche picturale, n'a pas induit de transformation notable de Pb_3O_4 . On retrouve ici les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec le pigment brut pur, associé à la chaux vive ou la chaux éteinte (test T5). Dans le cas du test T9, les variations relativement faibles des coordonnées chromatiques a^* et b^* sont probablement liées aux transformations des liants organiques utilisés pour réaliser certaines éprouvettes (jaune d'œuf, huile de lin), et/ou à des effets de surface (micro-fissurations, désagrégation, ...).

III.2.4.2. Monoxydes de plomb

Les monoxydes de plomb (massicot, litharge) présents dans le Minium de marque Laverdure ont subi certaines transformations au cours des tests sur éprouvettes peintes. En présence d'humidité à saturation (**test T8**), la disparition de ces composés n'a pas pu être corrélée à l'apparition de nouvelles phases plombifères. Les variations simultanées de l'humidité et de la température (**test T9**) ont provoqué une légère décoloration des éprouvettes réalisées à l'huile ou en détrempe à l'œuf, sans que celle-ci puisse être attribuée à la formation de nouvelles phases minérales.

En présence de chaux, on constate l'apparition de phases secondaires plombifères, qui pourraient être la cérusite $PbCO_3$ et le carbonate de plomb et de magnésium $PbMg(CO_3)_2$. Ce dernier composé pourrait provenir de la réaction entre le monoxyde de plomb et la brucite $Mg(OH)_2$ présente dans la chaux éteinte.

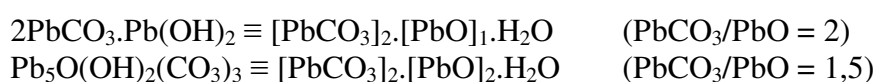
Le massicot, stable à haute température, a été partiellement converti en litharge sous l'effet de l'irradiation UV/Visible (**test T10**). Le mécanisme de cette transformation est encore méconnu. En particulier, la transformation $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ est-elle favorisée par le rayonnement lui-même ou, de manière indirecte, par la chaleur dégagée par l'absorption du rayonnement à la surface de la couche picturale ?

III.2.4.3. Blanc de plomb

Au cours des tests 8 à 10, le blanc de plomb a subi des transformations que les analyses par diffraction de rayons X ont permis de caractériser. En atmosphère humide saturée mais non renouvelée (**test T8**), le pigment appliqué *a fresco* s'est partiellement transformé en massicot, en litharge et en minium.

Contrairement au test sur le pigment brut associé à la chaux (test T5), on observe donc l'oxydation partielle du plomb divalent présent dans l'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, en plomb tétravalent. Rappelons en effet que le minium est un composé à valence mixte dont la formule développée s'écrit $(\text{Pb}^{(\text{II})}\text{O})_2 \cdot \text{Pb}^{(\text{IV})}\text{O}_2$.

De même qu'avec le Minium, les variations de l'humidité relative et de la température au cours du **test T9** ont favorisé le processus de carbonatation de la chaux présente dans les enduits secs dans les éprouvettes peintes sur lait de chaux frais. Simultanément, on constate la formation de quantités de plumbonacrite plus faibles que dans les éprouvettes témoin, ce qui tend à confirmer l'hypothèse d'une compétition entre la carbonatation de la chaux et la décomposition de l'hydrocérusite. En effet, la transformation de l'hydrocérusite en plumbonacrite correspond globalement à une diminution du rapport PbCO_3/PbO :



La présence de plumbonacrite dans les éprouvettes peintes en détrempe à la colle animale sur enduit de plâtre (ESPCol) semble en contradiction avec le mécanisme proposé pour la décomposition de l'hydrocérusite. La plumbonacrite, cependant, entre dans la composition des couches d'altération du plomb en présence d'acide acétique (Tétreau *et al.*, 2003). Les produits de dégradation des constituants organiques du liant pourraient donc favoriser la décomposition du pigment en plumbonacrite. La présence supposée d'acétates de plomb dans les éprouvettes témoin réalisées avec le jaune d'œuf et la colle animale est en accord avec cette hypothèse.

Par ailleurs, les analyses par DRX ont montré la formation possible de sulfates de plomb en présence d'huile de lin ou de colle animale (lanarkite $(\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4)$; $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Les proportions relatives de ces composés semblent plus importantes dans les éprouvettes témoin que dans les éprouvettes ayant subi le test de vieillissement artificiel. Le soufre présent dans les éprouvettes pourrait provenir de la décomposition des liants organiques. Des analyses élémentaires par spectrométrie d'émission de rayons X ont montré la présence de cet élément dans le jaune d'œuf et la colle animale purs (*figure III-47*). Toutefois, la présence de soufre dans l'huile de lin n'a pas pu être démontrée par cette méthode, le signal obtenu étant très faible.

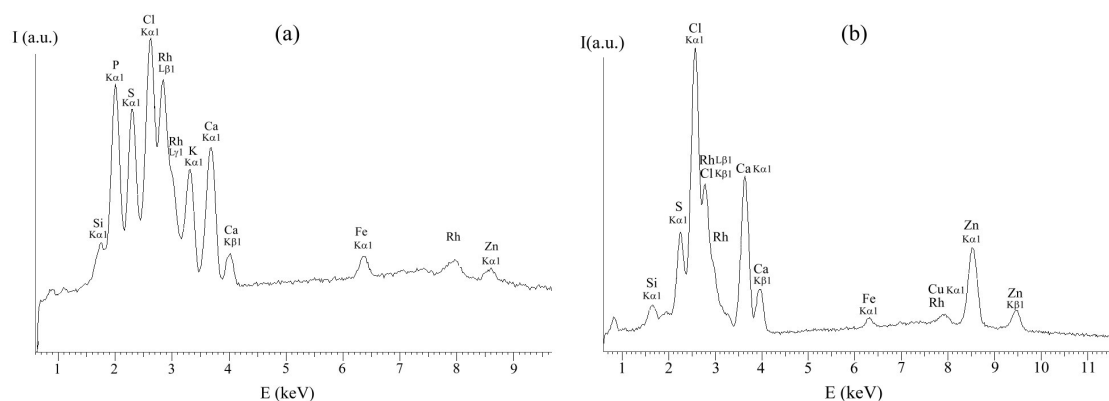


Figure III-47: Spectres d'émission de rayons X du jaune d'œuf en poudre de la marque « Sennelier » (a) et de la colle de peau animale en poudre de la marque « Couleurs du quai Voltaire » (b). La présence des pics du rhodium (Rh) est un artefact instrumental.

D'après le test sous irradiation UV/Visible (**test T10**), le blanc de plomb ne pas manifeste pas de propriétés de photo-sensibilité. Les transformations obtenues à l'issue du test dans les zones irradiées sont les mêmes qu'en l'absence d'irradiation. Celles-ci correspondent, de même que lors du test T5, à la formation de massicot, de litharge et de plumbonacrite. L'absence de l'oxyde hydraté $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, formé en milieu humide (test T5), pourrait s'expliquer par le faible niveau d'humidité régnant dans l'enceinte.

III.2.4.4. Remarque sur le « vieillissement artificiel » en enceinte climatique

De nombreuses études concernant les altérations des matériaux du Patrimoine font appel à des protocoles de « vieillissement artificiel » (*parfois « vieillissement accéléré »*), comportant en général une régulation thermo-hygrométrique et une source d'irradiation UV et/ou visible. Ces méthodes reposent sur l'application de contraintes externes drastiques (variations de la température et de l'humidité, irradiation) supposées reproduire en un temps réduit les mécanismes de vieillissement à long terme.

Par définition, le choix d'un protocole de vieillissement de matériaux dont les mécanismes d'altération naturelle sont méconnus est nécessairement hasardeux. Contrairement à l'irradiation, les variables « humidité relative » et « température » ne sont pas des grandeurs cumulatives auxquelles on pourrait attribuer une « dose annuelle ». Cependant, le protocole de « vieillissement artificiel » a eu un effet réel de vieillissement sur la chaux éteinte constitutive des enduits de préparation.

En effet le processus de carbonatation de la chaux est plus rapide dans les éprouvettes ayant subi le test que dans les éprouvettes témoin. Ce phénomène pourrait être lié à la présence de flux d'air plus importants dans l'enceinte climatique que dans l'environnement atmosphérique stable dans lequel étaient entreposées les éprouvettes témoin.

III.3. Conclusion de la Troisième Partie

Les tests effectués sur les pigments bruts ou appliqués sur les éprouvettes peintes ont permis d'évaluer le comportement de différents composés inorganiques du plomb dans des milieux proches du contexte environnemental de la peinture murale.

Le Blanc de Plomb se distingue par une importante réactivité, en particulier en milieu alcalin. Les tests ont mis en évidence l'influence du processus de carbonatation de la chaux, sur lequel sont fondées les techniques *a fresco*, sur la stabilité des cristaux d'hydrocérusite. En milieu confiné et humide, la présence de chaux induit la décomposition de l'hydrocérusite par déshydratation et décarbonatation. Ces réactions, se traduisant par la formation de plumbonacrite et, dans certains cas, d'oxydes de plomb (litharge, massicot), sont à l'origine de variations chromatiques (jaunissement, verdissement). Dans un cas unique (test T8), l'altération du blanc de plomb a provoqué la formation de cristaux de Pb_3O_4 , révélant un phénomène d'oxydation dont le mécanisme reste inconnu. Les observations au MEB ont montré que les cristaux présentent une structure en arrangement radiaire, suggérant un mécanisme de surcroissance sur des particules agissant comme catalyseurs d'oxydation.

D'après les tests effectués sur les oxydes de plomb, les monoxydes présents dans le Minium sont beaucoup plus sensibles aux contraintes environnementales (alcalinité, humidité, acidité) que le composé Pb_3O_4 . La présence de chaux, en particulier, pourrait induire dans certains cas la formation de carbonate de plomb (cérusite PbCO_3) et, dans le cas d'une chaux d'origine dolomitique, de carbonate de plomb et de magnésium (PbMgCO_3).

Au contraire, le composé Pb_3O_4 pur ou associé à PbO dans le pigment du commerce a montré une stabilité surprenante au cours de la plupart des tests. Aucune modification chromatique ou cristallographique significative n'a été obtenue, excepté au cours des traitements à l'acide acétique ou sulfurique. Les essais de vieillissement en présence de chaux ont montré la stabilité du minium en milieu humide fortement alcalin. Par ailleurs, les tests sous irradiation semblent récuser l'hypothèse selon laquelle la lumière, à elle seule, serait responsable du noircissement du Minium. Il n'est pas à exclure, cependant, que la conjugaison d'une humidité à saturation et d'une irradiation entraîne des transformations du minium.

En milieu acide, le phénomène de « disproportionnation » du minium (Pb_3O_4), mis en évidence par Gasgnier *et al.* (1995) en solution d'acide acétique à 5%, a été vérifié pour des concentrations en acide relativement faibles (acide acétique 0,5%, acide sulfurique 0,01%). Ce phénomène se traduit par la formation de plattnérite à raison de 1 mole de $\beta\text{-PbO}_2$ pour 1 mole initiale de Pb_3O_4 . Si on se réfère aux volumes molaires théoriques des deux composés*, la transformation s'accompagne d'une perte globale de volume de 67 % environ dans le cas où la phase contenant le plomb divalent est éliminée.

* PbO_2 : $Z=2$ PbO_2 /maille ; $V=83,22 \text{ \AA}^3$, soit $76,80 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Pb_3O_4).

Pb_3O_4 : $Z'=4$ Pb_3O_4 /maille ; $V'=510,1 \text{ \AA}^3$, soit $25,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (PbO_2).

Quatrième Partie: Etude expérimentale du vieillissement naturel du Minium

IV.1. LES MURS EXPERIMENTAUX DU LRMH	100
IV.1.1. ETUDE DU PRELEVEMENT DE 1998 (21LCF)	104
IV.1.2. ETUDE DES PRELEVEMENTS D'OCTOBRE 2003	111
IV.1.2.1. Technique <i>a fresco</i> (F)	111
IV.1.2.2. Technique sur lait de chaux frais (LCF)	118
IV.1.2.3. Technique de la demi-fresque (DF)	126
IV.1.2.4. Technique sur enduit sec remouillé (LCS)	134
IV.1.3. DISCUSSION	140
IV.1.3.1. Bilan des analyses	140
IV.1.3.2. Mécanisme de formation des phases d'altération	141
IV.1.3.3. Origines possibles des hétérogénéités	149
IV.2. MEKHNES	152
IV.2.1. ETUDE DES PRELEVEMENTS.....	152
IV.2.2. DISCUSSION	157

IV.1. Les murs expérimentaux du LRMH*

Les huit murs expérimentaux (2 mètres de haut, 1,40 mètre de large), référencés 1.1 à 1.4 et 2.1 à 2.4, ont été réalisés en 1977 sur le domaine du CSTB[†] et protégés par un abri ouvert muni d'une toiture en fibrociment (*figure IV-1*).



Figure IV-1: (a) Vue générale de deux des murs peints expérimentaux construits sous abri ouvert en 1977 pour le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH, Champs-sur-Marne). (b) Vue des murs référencés 1.4 et 2.1. ©LRMH 1998.

Un mortier à base de chaux[‡] (1/3) et de sable de rivière (2/3) a été appliqué uniformément sur la surface de chaque mur, conformément à la technique classique de préparation du support des peintures murales (Mora *et al.*, 1977; Dangas, 1982). Quatre pigments traditionnellement employés en peinture murale (ocres rouge et jaune, terre verte, Minium) ont été utilisés pour réaliser des bandes verticales selon les techniques suivantes :

- ❖ peinture à frais dans le mortier (*a fresco*), notée F ;
- ❖ peinture à l'eau sur lait de chaux frais (*badigeonnage à la chaux*), notée LCF ;
- ❖ peinture à l'eau sur lait de chaux sec remouillé, notée LCS ;
- ❖ peinture à l'eau sur mortier sec remouillé (*demi fresque*), notée DF ;
- ❖ peinture à l'eau encollée sur lait de chaux sec remouillé (*détrempe*), notée DLC.

Entre leur réalisation et le prélèvement d'échantillons, ces peintures ont subi un vieillissement naturel d'une durée approximative de 25 ans. Dans certains cas, les phénomènes de remontées capillaires ont été accentués artificiellement grâce à la présence de réservoirs d'eau, remplis régulièrement, à la base du mur.

* Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

[†] Centre Scientifique et Technique du Bâtiment.

[‡] Deux types de chaux (*chaux de Vendreuil en poudre*; *chaux en pierres*) ont été utilisées pour la réalisation des mortiers et des couches d'enduit.

L'étude est basée sur deux campagnes d'échantillonnage réalisées en 1998 et 2003^{*}. Un premier échantillon, référencé 21LCF, a été prélevé au bas du mur référencé 2.1 (peinture à l'eau sur lait de chaux frais), dans une zone ayant subi des remontées d'eau par capillarité. Les investigations menées sur cet échantillon ont permis, notamment, de mettre en place le protocole de caractérisation des autres prélèvements[†].

Les échantillons prélevés en 2003 proviennent des murs référencés 1.1 (avec remontées capillaires provoquées) et 1.3 (sans remontées capillaires), qui comportent l'ensemble des techniques picturales basées sur la carbonatation de la chaux[‡]: vraie fresque (F), au badigeonnage à la chaux (LCF), à la demi-fresque (DF) et sur lait de chaux sec remouillé (LCS)[§]. Etant donnée la forte hétérogénéité des altérations chromatiques que présente chaque bande peinte, deux échantillons ont été prélevés sur chacune d'elle, en des lieux présentant respectivement une couleur noirâtre et une couleur rose-orangé (*tableau IV-1*).

Mur d'origine	Référence du prélèvement	Cote (cm)	Remontées capillaires ^{**}	Couleur superficielle
11	11F01	115	NON	Gris-noir
	11F02	180	NON	Rose-rouge
	11LCF03	120	NON	Gris-noir
	11LCF04	40	OUI	Rouge-orangé
	11DF05	45	OUI	Gris-noir
	11DF06	130	NON	Rose-orangé
13	13F07	110	OUI	Gris
	13F08	0	OUI	Rose-orangé
	13LCF09	40	OUI	Noir
	13LCF010	45	OUI	Rose-orangé
	13DF011	35	OUI	Rose et noir
	13DF012	45	OUI	Rouge-orangé
	13LCS013	90	OUI	Gris-rose
	13LCS014	195	NON	Brun-rouge

Tableau IV-1: Référence, lieu de prélèvement et couleur superficielle des échantillons lors de la campagne d'Octobre 2003.

^{*} prélèvements effectués et référencés par J.-M. Vallet, directeur du laboratoire du CICRP (1998) et avec le concours de P. Hugon, du LRMH (2003).

[†] Les dimensions de ceux-ci sont celles des micro-prélèvements qu'il est généralement possible d'obtenir sur les œuvres de peinture murale, soit environ 1 mm de côté.

[‡] Les mortiers et enduits des murs 1.1 et 1.3 ont été réalisés avec de la chaux de Vendreuil en poudre.

[§] Les techniques de la détrempe à la colle animale (D) et de la détrempe sur lait de chaux (DLC) n'ont pas été étudiées dans le cadre de ce travail.

^{**} La position de la frange capillaire (cote 100 cm sur le mur 1.1, 105 cm sur le mur 1.3) a été déterminée visuellement en 1982 (Dangas, 1982).

Un relevé des altérations chromatiques a été effectué sur les murs 1.1 et 1.3 avant prélèvement de l'ensemble des échantillons d'octobre 2003. L'aspect de surface de la couche picturale est décrit en termes de coloration dominante. On distingue notamment des zones de couleur rouge-orangé, apparemment peu altérées, et des zones présentant des décolorations gris-rose, grises et noires. La répartition de ces différents types d'altération est particulièrement hétérogène sur l'ensemble des bandes peintes (*figures IV-2 et IV-3*). En outre, la présence de remontées capillaires naturelles ou forcées a provoqué la chute de la partie inférieure de la couche picturale (mur 1.3), voire du mortier de préparation (mur 1.1).

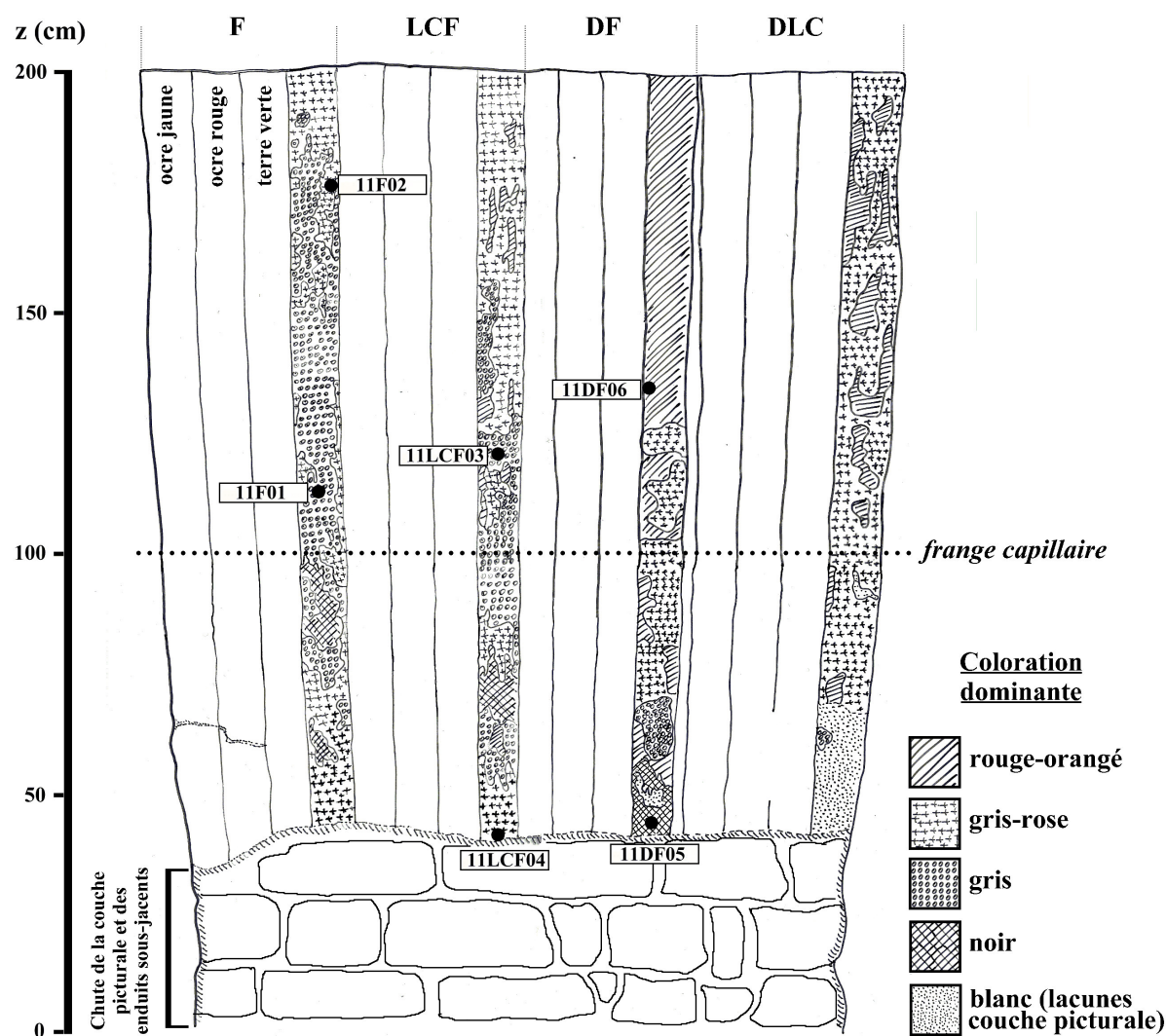


Figure IV-2: Cartographie des altérations chromatiques du Minium relevées sur le mur 1.1 en Octobre 2003; lieu de prélèvement (●) et référence des échantillons.

La technique de la « demi-fresque » se distingue par l'absence de noircissement, sauf dans les zones inférieures qui présentent de surcroît d'importantes altérations physiques (désagrégation de la couche picturale, lacunes). Sur le mur 1.1, les 130 cm supérieurs présentent une coloration allant du gris-rose au rouge-orangé, avec peu de contrastes locaux.

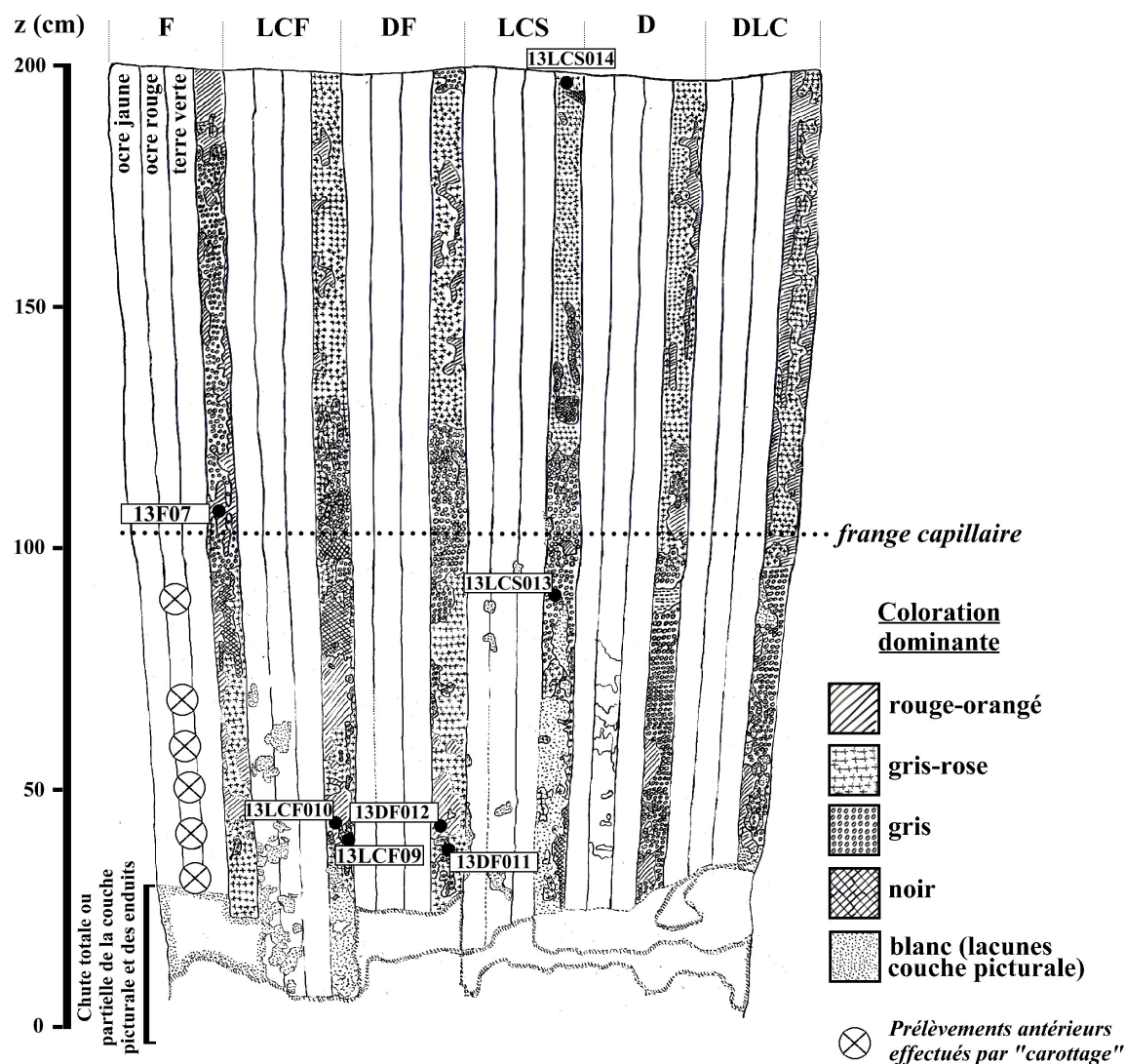


Figure IV-3: Cartographie des altérations chromatiques du Minium relevées sur le mur 1.3 en Octobre 2003, lieu de prélèvement (●) et référence des échantillons.

Les techniques de la fresque et sur lait de chaux frais, très proches en termes de composition, sont singulièrement hétérogènes. Sur le mur 1.1, la partie supérieure de la bande peinte *a fresco* (100-180 cm) se caractérise par un noircissement intense et la présence d'une couche superficielle incolore conférant à la couche picturale une teinte globalement grisâtre. Ces régions fortement contrastées sont environnées de zones de couleur orangée à gris-rose, en fonction de la quantité de matière incolore présente en surface. Contrairement à la fresque, les bandes peintes sur lait de chaux frais comportent des réseaux de craquelures formant des surfaces de couleur orangée bordées de noir. Par endroits, les contrastes chromatiques suivent les reliefs de la couche picturale dus aux coups de pinceau.

La partie inférieure de la bande peinte sur lait de chaux sec remouillé (mur 1.3, $z < 80$ cm) présente de nombreuses lacunes et un noircissement localisé intense. La partie supérieure, relativement peu contrastée, se caractérise par une coloration gris-rose à gris sombre.

IV.1.1. Etude du prélèvement de 1998 (21LCF)

L'échantillon 21LCF (peinture à l'eau sur lait de chaux frais) se caractérise par un contraste colorimétrique important, avec une teinte dominante noirâtre et des zones de couleur rose-orangé (*figure IV-4*).

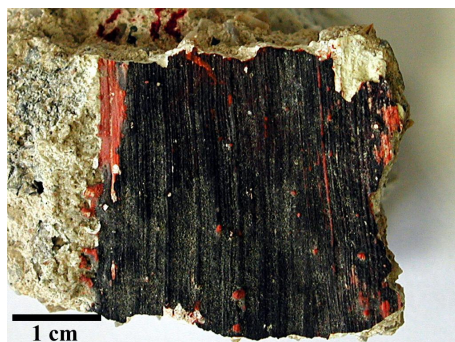


Figure IV-4: Vue générale de la surface de l'échantillon 21LCF.

Les dimensions approximatives de l'échantillon 21LCF sont de 3cm (L) x 3cm (l) x 2cm (e) environ. Les observations à la loupe binoculaire montrent qu'une fine pellicule blanche, constituée de grains incolores, recouvre partiellement la couche noire (*figure IV-5a*), mais aussi certaines surfaces où celle-ci est absente. On note également que la couleur superficielle varie selon les reliefs de l'échantillon. En particulier, la quantité de grains semble être supérieure dans les zones proéminentes dues aux coups de pinceau (*figure IV-5b*). Certaines zones présentent une apparence colorée rose-orangée due à la présence de grains incolores en surface de la couche de minium (*figure IV-5c*).

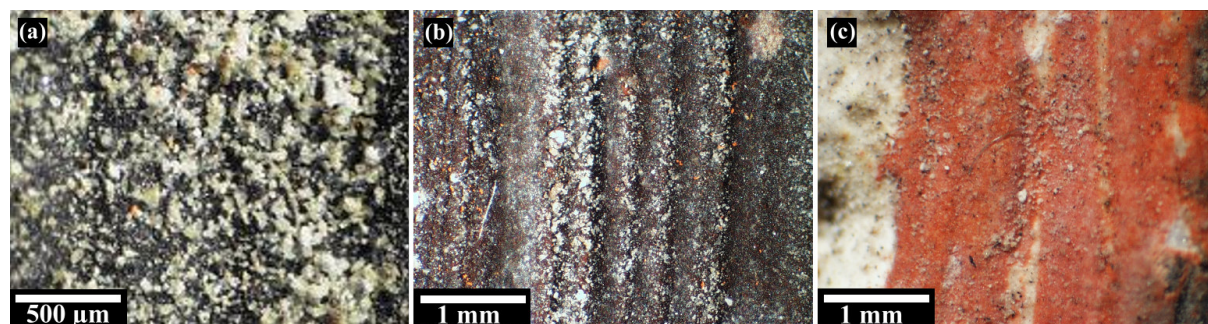


Figure IV-5: Vues à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon 21LCF. (a) Zone ne présentant pas de proéminences. (b) Zone présentant des reliefs dus aux coups de pinceau. (c) Zone de couleur rose-orangée. Grandissements d'origine : x40, x20 et x20 respectivement.

La surface de l'échantillon a été analysée par diffraction de rayons X en mode « macroscopique ». La surface d'interaction a été ajustée à environ 2 cm² à l'aide des éléments d'optique associés aux faisceaux incident et diffracté (fentes anti-diffusion, fentes de Sollers, masques). Les diffractogrammes montrent la présence majoritaire de gypse (CaSO₄.2H₂O), de plattnérite (β-PbO₂) et de minium Pb₃O₄ (*figure IV-6*).

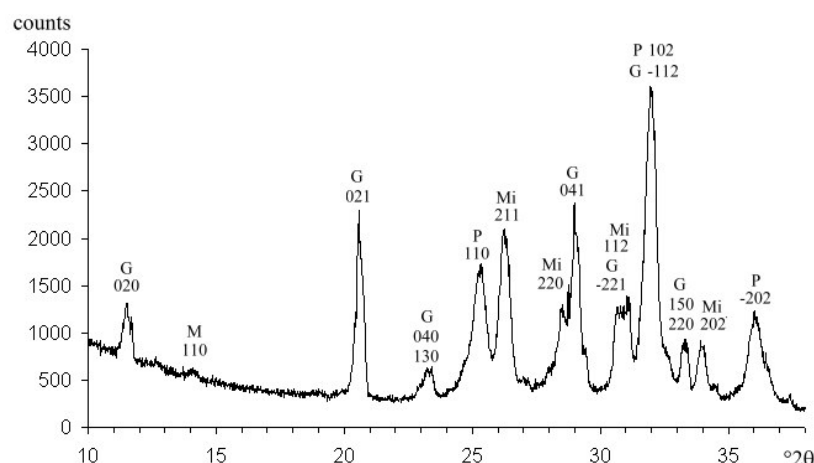
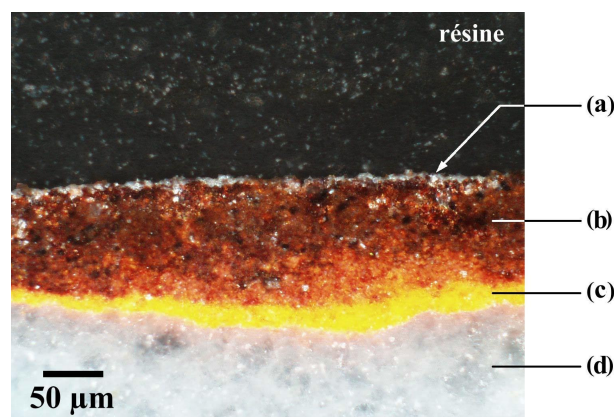


Figure IV-6: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 21LCF dans l'intervalle angulaire $[10-38]^\circ 2\theta$, montrant la présence de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G), de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P) et de minium Pb_3O_4 (Mi).

La largeur des pics est attribuée à la présence de reliefs à la surface de l'échantillon, entraînant un élargissement des pics de diffraction. Il n'est donc pas possible d'en déduire la taille apparente des cristaux. La concordance des intensités des pics de diffraction avec les valeurs théoriques données par les fiches JCPDF indique l'absence d'une orientation préférentielle des cristaux au sein de la couche picturale altérée.

L'observation en microscopie optique des sections transversales de l'échantillon met en évidence une succession de quatre strates distinctes (figure IV-7).



- (a) strate superficielle constituée de grains incolores, discontinue (épaisseur $< 10\mu\text{m}$) ;
- (b) couche de couleur brun-rouge, hétérogène, constituée de grains rouges à noirs (épaisseur de 30 à 80 μm) ;
- (c) couche de couleur rouge-orangé* (épaisseur de 10 à 20 μm) ;
- (d) couche inférieure de couleur blanche correspondant à l'enduit.

Figure IV-7: Observation en microscopie optique de la stratigraphie de l'échantillon 21LCF ($\times 200$).

D'après les analyses ponctuelles par micro-spectrométrie Raman, la couche inférieure est constituée de cristaux de calcite. La couche orangée adjacente contient très majoritairement le composé Pb_3O_4 (figure IV-8a). La couche brun-rouge est formée de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ et de Pb_3O_4 (figure IV-8b).

*apparaissant en jaune sur la photographie.

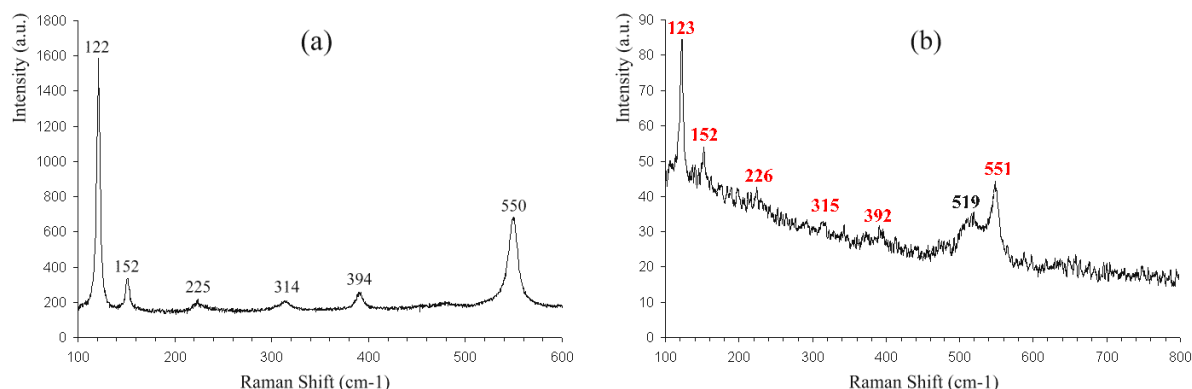


Figure IV-8: Spectres de diffusion Raman caractéristiques de l'échantillon 21LCF : (a) Couche inférieure orangée composée de cristaux de minium Pb_3O_4 [$\lambda=647,1$ nm ; $G=x50$; $P=2$ mW ; $t=60$ sec., 4 acq.]. (b) Couche d'altération brun-rouge constituée de minium Pb_3O_4 (en rouge) et de plattnérite $\beta-PbO_2$ (en noir) [$\lambda=647,1$ nm ; $G=200$; $P=0,2$ mW ; $t=300$ sec., 4 acq.].

Les spectres de diffusion Raman obtenus à proximité de la surface (couche incolore) présentent les bandes principales du gypse et, avec une intensité moindre, de la calcite (figure IV-9). L'intense bruit de fond est attribué à la fluorescence de la résine d'enrobage.

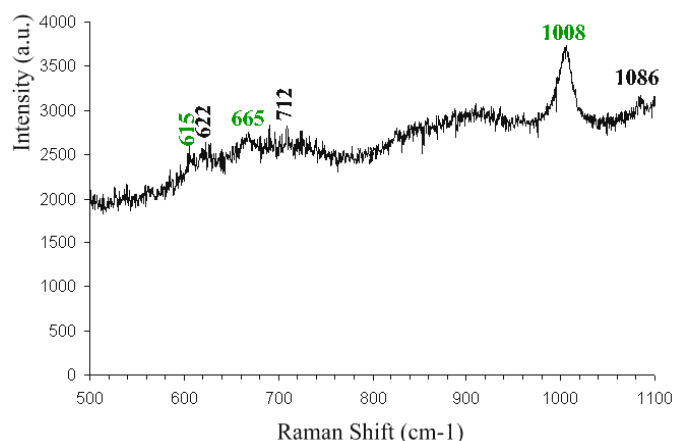


Figure IV-9: Spectre de diffusion Raman obtenu dans la couche incolore superficielle de l'échantillon 21LCF, montrant les pics principaux du gypse (en vert) et de la calcite (en noir). $\lambda=647,1$ nm ; $G=200$; $P=2$ mW ; $t=60$ sec., 4 acq.

Les observations au MEB permettent d'attribuer à chaque phase certaines caractéristiques morphologiques. Les grains de pigment formant la couche inférieure orangée, de forme prismatique, présentent des contours géométriques semblant indiquer que les cristaux possèdent des arêtes rectilignes et des faces relativement planes (figure IV-10a). Leur taille moyenne est comprise entre 1 et 5 micromètres. Les cristaux de gypse* occupent les interstices présents près de la surface de la couche picturale, entre les grains plombifères formant la couche d'altération brune (figure IV-10b).

* identifiés d'après leur faible brillance en électrons rétrodiffusés et par des analyses chimiques par spectrométrie d'émission de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), montrant la présence de calcium et de soufre et/ou de plomb.

Deux phases plombifères distinctes sont observées, à l'échelle du micromètre, en imagerie d'électrons rétrodiffusés. La partie extérieure des grains apparaît avec une brillance sensiblement moins élevée que la partie centrale (*figure IV-10c*). Ce contraste de composition pourrait être attribué à la densité plus faible de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$, présente en périphérie des grains, par rapport à celle du composé Pb_3O_4 formant la partie centrale.

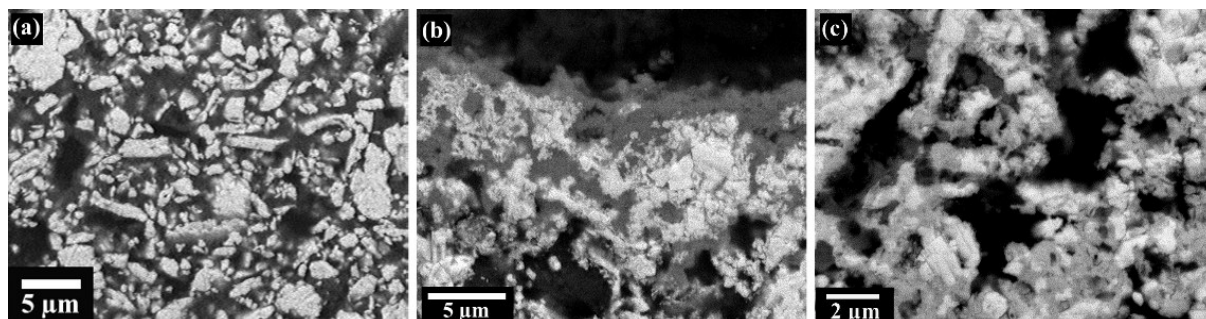


Figure IV-10: Vues en microscopie à balayage (électrons rétrodiffusés) de la stratigraphie de l'échantillon 21LCF. (a) Grains constituant la couche de couleur orangée (x3700). (b) Partie supérieure de la couche d'altération (x4500); (c) Détail des grains formant la couche d'altération brune (x8000).

Afin de confirmer la nature des différentes phases observées au MEB et obtenir des informations micro-structurales, des prélèvements effectués dans la couche d'altération ont été préparés par dépôt-goutte et observés au MET. La poudre obtenue est formée de particules de l'ordre du micromètre présentant deux types de morphologie caractéristiques. Certains grains aux contours courbes sont formés en périphérie de particules arrondies de petite taille (<100 nm), dont les dimensions moyennes semblent augmenter de l'intérieur vers l'extérieur (*figure IV-11a*). On distingue par ailleurs des cristaux prismatiques à contours rectilignes et angles vifs (*figure IV-11b*).

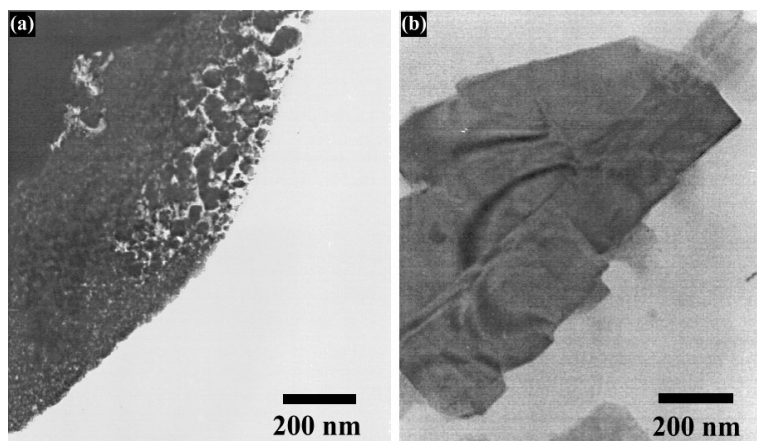


Figure IV-11: Vues au MET de grains prélevés dans la couche d'altération brun-rouge de l'échantillon 21LCF (dépôt-goutte). Grandissement d'origine x40000 (a) et x50000 (b).

La nature exacte de ces deux catégories de particules n'a pas pu être vérifiée, que ce soit par diffraction électronique ou par analyse chimique. On suppose cependant que le premier type correspond aux grains de minium partiellement altérés en plattnérite, tels qu'ils ont été observés au MEB. Le second type correspondrait à des grains de minium n'ayant pas subi d'altération, et dont la présence participe de la coloration rougeâtre de la couche d'altération.

La technique d'amincissement ionique par PIPS s'est avérée peu appropriée pour la préparation d'échantillons à partir des lames minces. Les phases observées au MET en périphérie de la couche picturale présentent une bonne transparence aux électrons (*figure IV-12a*), mais il semble que le charbonnage de la résine d'enrobage sous l'effet du faisceau d'ions ait provoqué la transformation des particules plombifères. En effet, on observe à la surface des grains des sphères de nature inconnue qui n'ont pas été observées dans les échantillons préparés par dépôt-goutte (*figure IV-12b*).

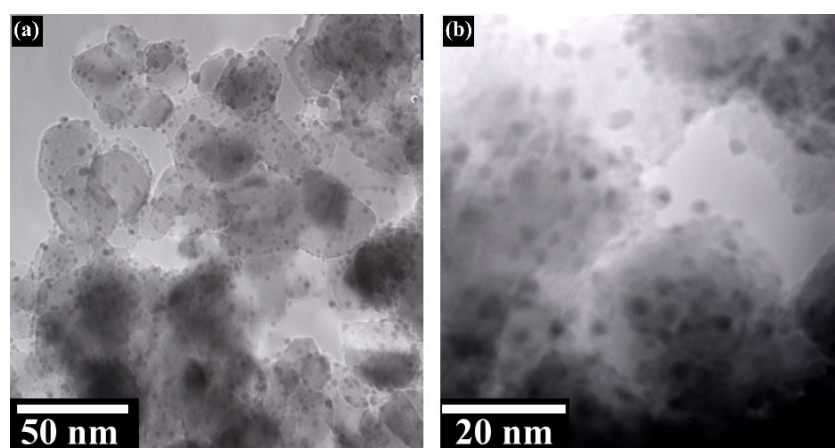


Figure IV-12: Images d'électrons transmis obtenus près de la surface de la couche picturale de l'échantillon 21LCF préparé par amincissement ionique (PIPS). Grandissements d'origine : x300k (a) et x800k (b).

Les premiers essais au FIB ont permis d'obtenir des spécimens d'une épaisseur approximative de 120 nm, prélevés d'une part dans la couche inférieure de couleur rouge-orangée, et d'autre part dans la couche d'altération, de couleur brune.

Dans la couche rouge-orangée, composée de Pb_3O_4 d'après les analyses Raman, les grains plombifères présentent au MET la morphologie prismatique déjà observée au MEB, caractéristique d'une phase minérale non altérée (*figure IV-13*).

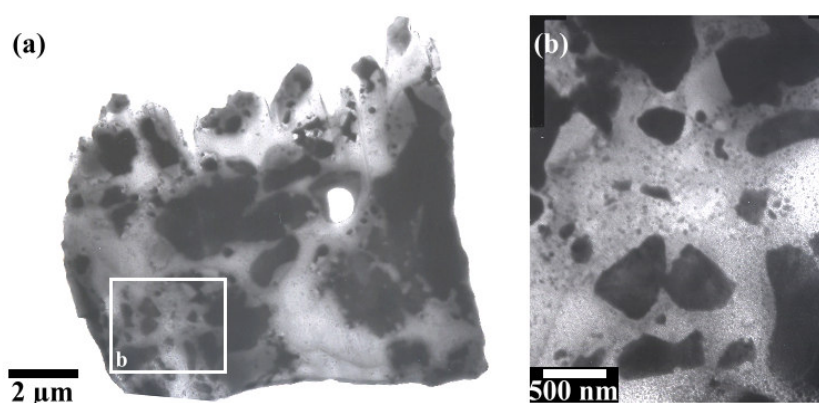


Figure IV-13: Vues au microscope électronique en transmission d'un spécimen prélevé par FIB dans la couche inférieure rouge-orangée de l'échantillon 21LCF. Grandissements d'origine: x5000 (a), x25000 (b).

Au contraire, dans la couche d'altération brune, les grains vraisemblablement de plattnérite présentent des contours fracturés et sont constitués d'assemblages de cristallites de quelques dizaines de nanomètres de longueur (*figure IV-14*).

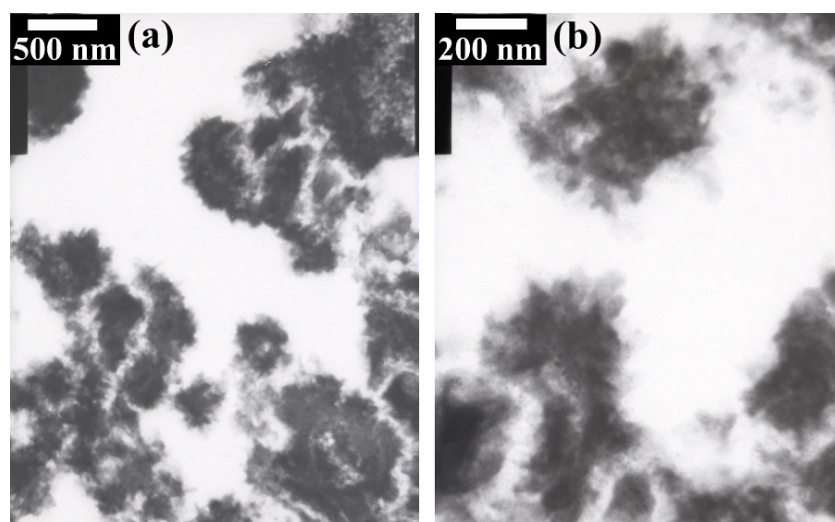


Figure IV-14: Vues au microscope électronique en transmission d'un spécimen prélevé par FIB dans la couche d'altération brune de l'échantillon 21LCF. Grandissements d'origine: $\times 20000$ (a) ; $\times 50000$ (b).

Conclusion sur l'échantillon 21LCF

L'altération du Minium en plattnérite β - PbO_2 , de couleur noire, est responsable du brunissement de la couche picturale de l'échantillon 21LCF. D'après les observations en microscopie photonique, les cristaux de plattnérite forment une couche d'épaisseur variable (30-80 μm), partiellement recouverte par une couche de gypse. La très grande sensibilité de la plattnérite à l'irradiation Laser a empêché l'établissement de cartographies Raman de répartition des différents composés détectés dans l'épaisseur de la couche picturale. Néanmoins, l'altération semble s'être produite depuis la surface vers l'intérieur de la couche picturale. En effet, la partie inférieure est constituée de cristaux de minium dont la morphologie prismatique, mise en évidence par les observations au MEB et au MET, témoigne de l'absence d'altération.

Les observations au MEB ont également montré que la plattnérite est formée en périphérie des grains de minium, ce qui laisse supposer un mécanisme d'altération progressif sans dissolution complète de la phase primaire. Etant donnée la faible dimension des grains présentant cette structure, seules des investigations approfondies au MET auraient permis une caractérisation structurale plus précise des grains partiellement altérés. Existe-t-il, par exemple, des phases intermédiaires entre le composé d'origine Pb_3O_4 et la plattnérite β - PbO_2 ? Parmi les différentes méthodes employées pour préparer les échantillons, le dépôt goutte et l'amincissement par PIPS se sont avérées peu satisfaisantes. Le micro-usinage par FIB, plus efficace, n'a pas permis d'obtenir de spécimens transparents aux électrons. Un essai d'amincissement à 100 nm s'est soldé par un échec, la lame obtenue s'étant recourbée sous l'effet des contraintes mécaniques internes. En conséquence, les observations en Haute Résolution et l'obtention de clichés de diffraction électronique, qui auraient permis de préciser la nature et les relations texturales entre les différentes phases minérales, n'ont pas été possibles*.

* Les échantillons prélevés en Octobre 2003, dont l'étude est présentée dans la suite, n'ont donc pas été caractérisés par Microscopie Electronique en Transmission.

La présence de gypse en surface et dans les interstices présents dans les 10 à 20 micromètres supérieurs est vraisemblablement liée à la sulfatation du calcium constituant l'enduit de lait de chaux. Ce phénomène, analogue à la sulfatation de la surface des roches calcaires, est probablement liée à la dissolution du dioxyde de soufre issu de la pollution atmosphérique (Price, 1999). On ne peut toutefois exclure un mécanisme de dépôt exogène de gypse. Rappelons en effet que les murs se situent sur le site du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, dans lequel est très probablement utilisé du plâtre dans lequel le gypse est un constituant majeur.

IV.1.2. Etude des prélèvements d'Octobre 2003

IV.1.2.1. Technique *a fresco* (F)

Pour rappel, la technique de la vraie fresque (*buon fresco*) consiste à étendre sur l'enduit de finition (*intonaco*) les pigments délayés dans de l'eau (*mestiche*). Le lissage de la surface peinte permet la migration des particules d'hydroxyde de calcium qui assureront, après carbonatation, la cohésion des grains de pigment au sein de la couche picturale.

Echantillon 11F01

L'échantillon 11F01 (1 mm x 0,7 mm x 0,1 mm) a été prélevé à environ 115 cm du sol, dans une zone présentant une couleur gris-noire caractérisée par la présence de lacunes liées à une désagrégation de la couche picturale (*figure IV-15a*). Une substance de couleur blanche, pulvérulente, est présente en abondance à la surface de l'échantillon (*figure IV-15b*).

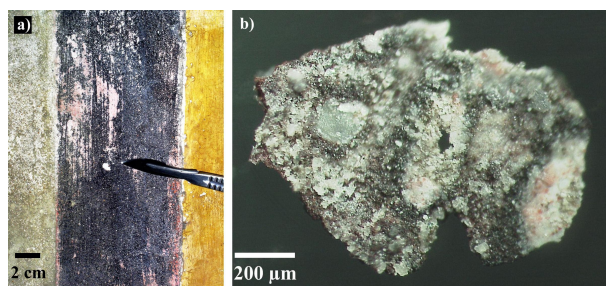


Figure IV-15: (a) Localisation du prélèvement 11F01. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon. Grandissement d'origine x40.

La faible quantité de matière et la présence de reliefs à la surface de l'échantillon n'ont pas permis d'obtenir de diffractogramme de rayons X exploitable. Les analyses ponctuelles en micro-spectrométrie Raman indiquent que la couche blanche superficielle est constituée d'un mélange d'anglésite PbSO_4 et de gypse, majoritaires, ainsi que de cérusite PbCO_3 (*figure IV-16*).

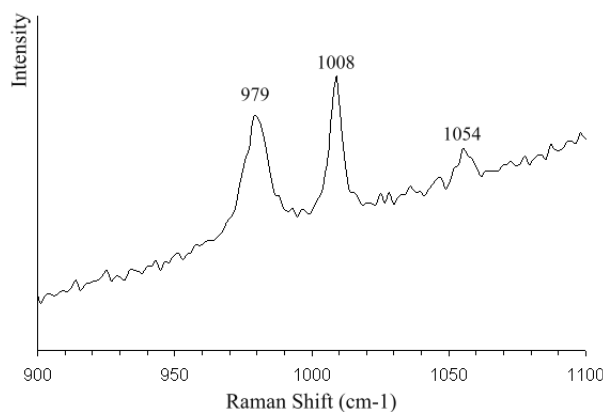


Figure IV-16: Spectre Raman obtenu en surface de l'échantillon 11F01 (couche superficielle blanche), comportant les pics principaux de l'anglésite PbSO_4 (979 cm^{-1}), du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1008 cm^{-1}) et de la cérusite PbCO_3 (1054 cm^{-1}). $\lambda=514\text{nm}$, $P=2\text{mW}$, $G=\times 200$, $t=20 \text{ sec.}$ $\times 4\text{acc.}$

L'observation en lumière réfléchie de la coupe transversale fait apparaître des grains de couleur orangée dans la partie inférieure de la couche picturale (*figure IV-17*). La couche d'altération est formée de grains de couleur brune à noire. En surface, les grains incolores forment une couche discontinue, d'épaisseur variable (1 à 10 μm).

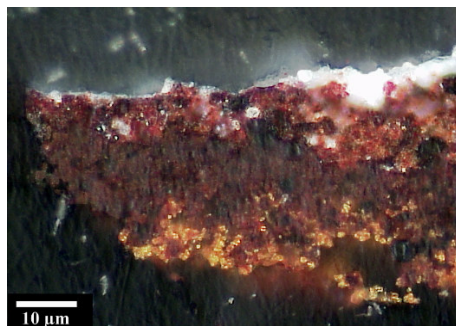


Figure IV-17: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 11F01 (x200).

D'après les observations au MEB, la stratigraphie de l'échantillon comporte deux couches de texture et de densité atomique moyenne distinctes. La couche inférieure est constituée de grains de densité élevée et apparaît avec une porosité élevée. Les grains de dimensions importantes ($>5 \mu\text{m}$) présentent des fissures et cavités caractéristiques d'une altération (*figure IV-18a*). L'observation à fort grossissement des grains de taille inférieure montrent qu'ils sont formés de micro-cristaux aciculaires assemblés en amas étoilés (*figure IV-18b*). La couche supérieure, épaisse de 5 à 15 micromètres environ, se caractérise par une faible densité et une quasi-absence de porosité (*figure IV-18c*).

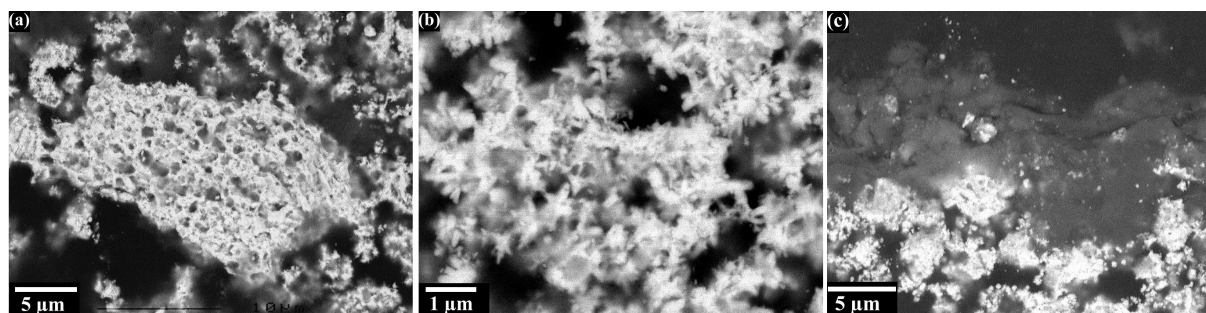


Figure IV-18 : Observations en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) de la coupe transversale de l'échantillon 11F01. (a) Grains plombifères constituant la couche d'altération, x3000 ; (b) x13000 ; (c) couche supérieure, x3000.

Echantillon 11F02

L'échantillon 11F02 (2 mm x 1 mm x 1 mm) provient d'une zone présentant une importante hétérogénéité chromatique, à environ 180 cm du bas du mur (*figure IV-19*). Des tâches formées de grains incolores ou grisâtres sont présentes en surface, en moindre quantité que sur l'échantillon 11F01.

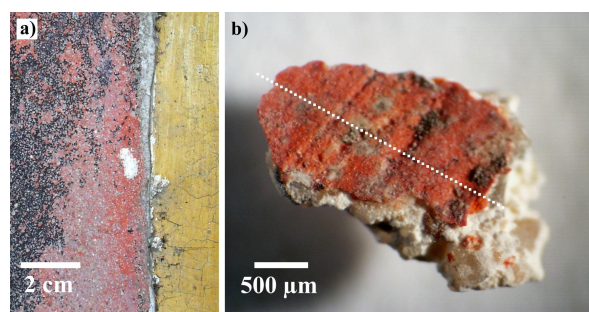


Figure IV-19: (a) Localisation du prélèvement 11F02. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu approximatif de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine: $\times 40$.

Les analyses de la surface par DRX révèlent la présence majoritaire de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de minium Pb_3O_4 et d'anglésite PbSO_4 . Certains pics de plus faible intensité pourraient être associés à la présence de cérusite PbCO_3 (figure IV-20).

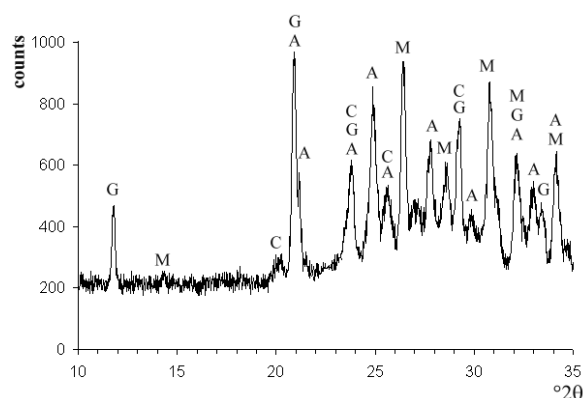


Figure IV-20: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11F02 dans l'intervalle angulaire $[18-38]^\circ 2\theta$. Pics du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G), de l'anglésite PbSO_4 (A), du minium Pb_3O_4 (M) et de la cérusite PbCO_3 (C).

La couche picturale, épaisse d'environ 50 micromètres, est principalement constituée d'une couche inférieure de couleur orangée et d'une couche superficielle incolore épaisse d'environ 10 μm (figure IV-21a). Les analyses ponctuelles par micro-spectrométrie Raman ont confirmé la présence de gypse et de cérusite dans la couche d'altération. Le spectre de l'anglésite a été obtenu ponctuellement à proximité de l'interface couche picturale/résine d'enrobage. D'après les cartographies Raman, la cérusite est répartie de manière homogène dans la couche superficielle et serait présente localement dans la couche inférieure orangée (figure IV-21b).

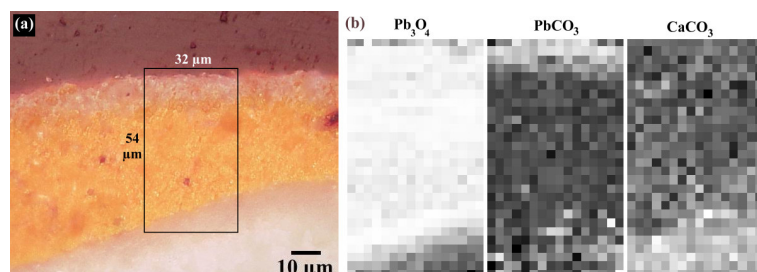


Figure IV-21: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 11F02 et définition de la zone cartographiée par micro-spectrométrie Raman (b) Cartographies de répartition de Pb_3O_4 , PbCO_3 et CaCO_3^* .

*Pour rappel, la clarté de chaque cellule élémentaire est proportionnelle à l'intensité du (des) pic(s) caractéristique(s) du composé considéré.

Les observations au MEB révèlent une nette différence de porosité entre la couche inférieure, formée de grains de petite taille, et la couche d'altération qui est constituée d'amas de grains sans morphologie spécifique (*figure IV-22*).

Des particules de faible densité (probablement de gypse) sont présentes en surface, formant une couche discontinue d'épaisseur inférieure à 5 μm .

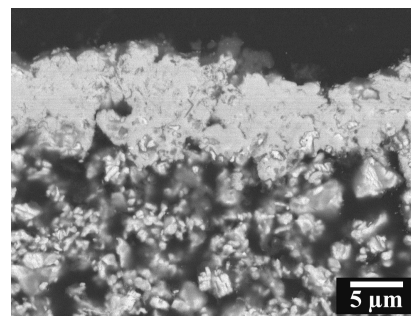


Figure IV-22: Vue au MEB (électrons rétrodiffusés, x2500) de la zone supérieure de la coupe.

Les analyses élémentaires par microsonde électronique confirment la présence de soufre au sein de la couche superficielle d'altération. Le soufre est principalement associé au plomb et à l'oxygène (couche supérieure d'altération) et, très localement, au calcium et à l'oxygène (*figure IV-23*). L'interface entre l'enduit calcique et la couche picturale se distingue par une concentration supérieure en calcium et en oxygène, qui pourrait être liée à une densité plus importante en calcite.

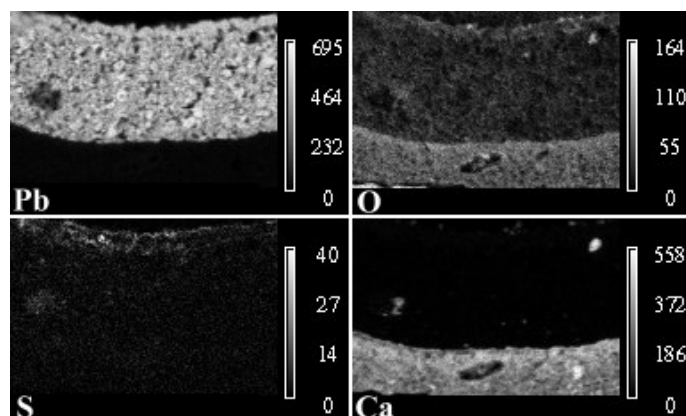


Figure IV-23: Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique au sein de la coupe transversale de l'échantillon 11F02 (150 μm x 100 μm). Pas latéral : 1 μm . La clarté est proportionnelle à l'intensité du pic d'émission de rayons X caractéristique de chaque élément.

Echantillon 13F07

L'échantillon 13F07 (0,8 mm x 0,4 mm x 0,1 mm) a été prélevé à 120 cm du sol, dans une zone de couleur noire recouverte par un voile grisâtre (*figure IV-24*). Du fait de la mauvaise adhérence au support, seule la couche picturale a pu être prélevée. La surface extérieure de l'échantillon présente une ponctuation granuleuse de couleur blanche, qui couvre une partie de la couche sous-jacente noire. La surface interne de l'échantillon est constituée de grains de couleur noire, brune ou blanchâtre.

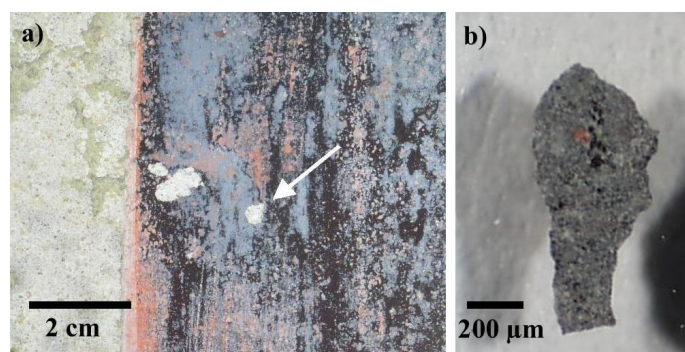


Figure IV-24: (a) Localisation du prélèvement 13F07. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon (x25).

Les analyses de la surface extérieure par DRX révèlent la présence majoritaire de plattnérite ($\beta\text{-PbO}_2$) et d'anglésite (PbSO_4), ainsi que des traces probables de cérusite (PbCO_3), de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de Pb_3O_4 (figure IV-25). Un certain nombre de pics de faible intensité pourraient être attribués à un autre composé, mal cristallisé, ou à des effets de surface liés à la rugosité de l'échantillon.

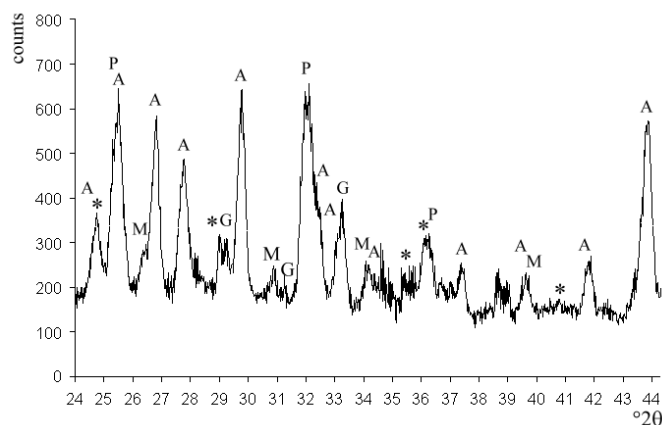


Figure IV-25 : Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13F07. Pics de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P), de l'anglésite PbSO_4 (A), du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G) et du minium Pb_3O_4 (M). *Position des pics les plus intenses de la cérusite PbCO_3 .

La composition de la couche blanche superficielle a été confirmée par les analyses en micro-spectrométrie Raman (figure IV-26). Les spectres obtenus en surface comportent les pics de l'anglésite PbSO_4 (978 cm^{-1}) et, avec une faible intensité, du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 cm^{-1}) et de la cérusite PbCO_3 (1054 cm^{-1}).

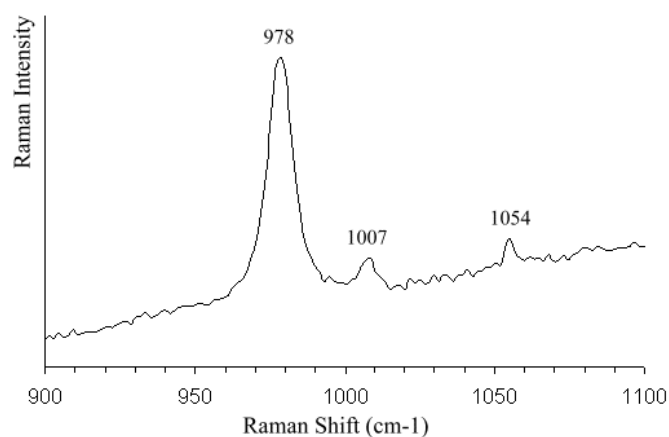


Figure IV-26: Spectre Raman obtenu en surface de l'échantillon 13F07 (couche superficielle blanche), comportant les pics de l'anglésite PbSO_4 (978 cm^{-1}), du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 cm^{-1}) et de la cérusite PbCO_3 (1054 cm^{-1}). $\lambda=514\text{ nm}$, $P=2\text{ mW}$, 20 sec. $\times 400\times$, $G=500\times$.

Deux types de phases secondaires plombifères sont observées, en microscopie électronique à balayage, à proximité de la surface de l'échantillon. Des grains de morphologie globulaire sont présents en surface, formant une couche d'épaisseur variable (*figure IV-27a*). D'après la brillance relativement faible de ces particules, et au vu des analyses par DRX et Raman, il s'agit vraisemblablement de cristaux d'anglésite et/ou de cérusite. Les grains de couleur brun-noir, constituant la couche sous-jacente, sont formés d'un « cœur » de densité importante environné par une phase de moindre densité (*figure IV-27b*). Ces observations, couplées aux analyses par diffraction de rayons X et à la microscopie photonique, semblent indiquer que la couleur de ces particules est liée à la présence de grains de minium partiellement altérés en plattnérite ($\beta\text{-PbO}_2$), dont le rendement de rétro-diffusion des électrons est sensiblement plus faible que celui de Pb_3O_4 . Les grains de pigment de dimensions plus importantes ($>5\text{ }\mu\text{m}$), apparaissant de couleur rouge sombre en microscopie photonique, présentent une morphologie caractéristique de « sphérules » creuses (*figure IV-27c*).

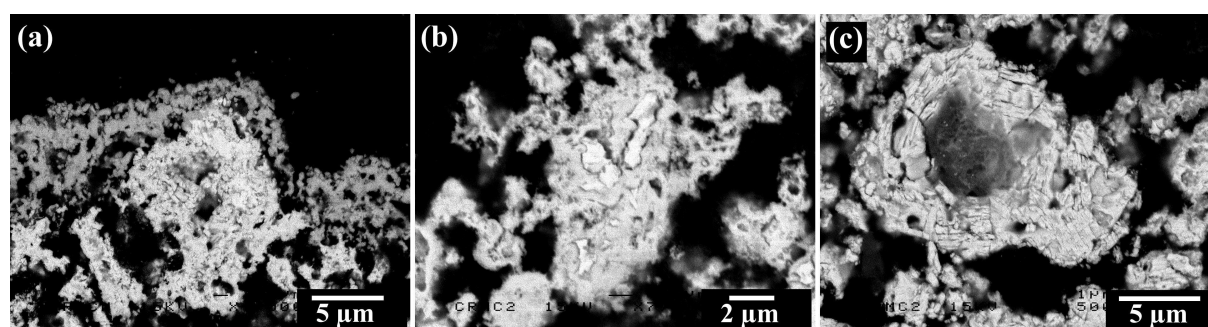


Figure IV-27: Vue en microscopie électronique à balayage de la partie supérieure de la coupe 13F07. (a) couche superficielle (anglésite/cérusite) et grain de plattnérite, $\times 4000$. (b) Détail d'un grain de pigment partiellement altéré, $\times 7000$. (c) Grain de minium de grandes dimensions ($15\text{ }\mu\text{m}$) présentant une morphologie « sphérulitique » caractéristique.

Echantillon 13F08

L'échantillon 13F08 ($4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) provient d'un bloc s'étant détaché du bas du mur 1.3. La surface, de couleur gris-rose (*figure IV-28a*), est constituée de gypse, de cérusite, d'anglésite et de Pb_3O_4 (*figure IV-28b*).

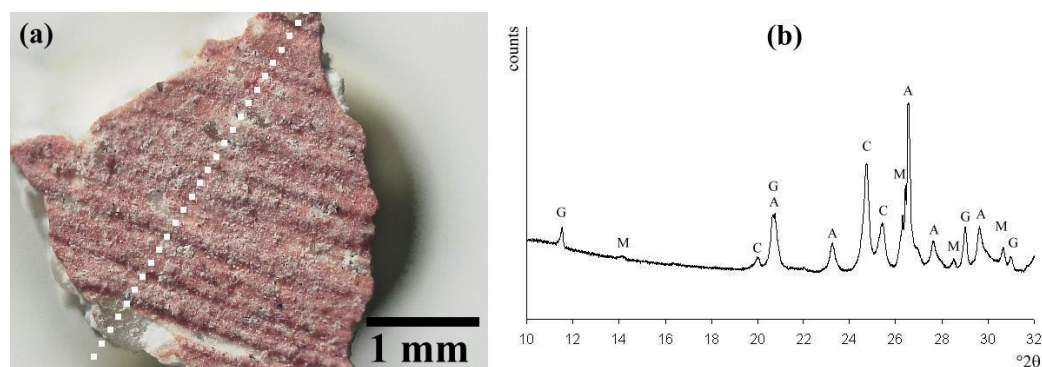


Figure IV-28: (a) Vue à la loupe binoculaire ($\times 25$) de la surface de l'échantillon 13F08 et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). (b) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon dans l'intervalle $[10-32]^\circ 2\theta$ montrant la présence de gypse (G), de minium Pb_3O_4 (M), d'anglésite PbSO_4 (A) et de cérusite PbCO_3 (C).

La stratigraphie de l'échantillon comporte la couche d'enduit calcique, une partie inférieure de la couche picturale de couleur orangée et une couche d'altération, d'épaisseur régulière (10-20 μm) constituée d'une phase incolore et de grains de couleur orangée (*figure IV-29a*). D'après les observations en imagerie d'électrons rétrodiffusés (*figure IV-29b*), corrélées aux observations en microscopie photonique, la couche incolore est constituée de deux types de phases d'altération. D'après les analyses chimiques par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, les cristaux de faible densité présents en surface de la couche picturale sont majoritairement composés de calcium, de soufre et/ou de plomb. Il est donc vraisemblable qu'il s'agit de gypse, dont la présence a été mise en évidence par diffraction de rayons X. Par ailleurs, certaines zones incolores en microscopie photonique correspondent à une phase plombifère relativement légère. D'après les analyses par DRX, celle-ci est probablement composée d'anglésite (PbSO_4) et de cérusite (PbCO_3). Les inclusions de densité supérieure, correspondant aux grains de couleur orangée, pourraient être constituées de cristaux de minium non altéré (Pb_3O_4).

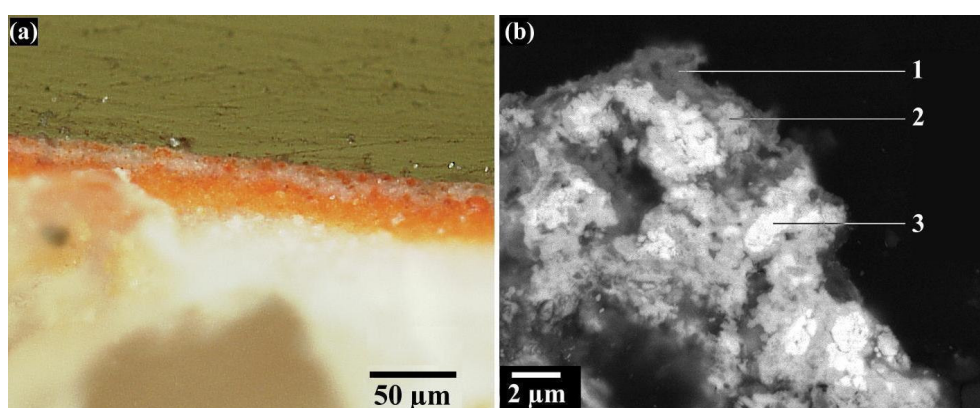


Figure IV-29: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 13F08 (x200). (b) Vue en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) de la couche supérieure, constituée de trois phases caractéristiques (1 : gypse ; 2 : anglésite/cérusite ; 3 : minium).

Les analyses ponctuelles par micro-spectrométrie Raman confirment, d'une part, la présence de gypse en surface de la couche picturale ; d'autre part, la présence conjointe de cérusite et d'anglésite autour de grains de minium (*figure IV-30*).

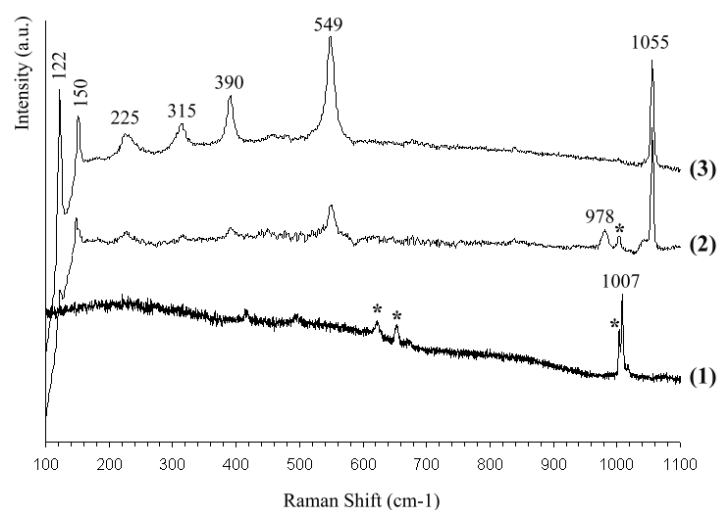


Figure IV-30: Spectres Raman obtenus dans les zones 1 (gypse), 2 (anglésite, cérusite et minium) et 3 (minium et cérusite). Les astérisques désignent les pics attribués à la résine d'enrobage. $\lambda=514\text{ nm}$, $P=1\text{ mW}$, 20 sec., 4 acc., x500.

Bilan « technique de la vraie fresque »

Les quatre échantillons étudiés présentent des caractéristiques distinctes (composition, structure) révélant différents stades de l'altération du Minium. Les phases responsables de l'éclaircissement de la couche picturale (échantillons 11F02 et 13F08) sont le carbonate de plomb (cérusite, PbCO_3) et le sulfate de plomb (anglésite, PbSO_4). Ces deux composés, incolores, forment une couche superficielle de faible épaisseur ($<20 \mu\text{m}$) contenant quelques grains de minium (Pb_3O_4) de grandes dimensions, si on se réfère à la taille moyenne des grains de pigments présents dans la partie inférieure de la couche picturale. Les observations au MEB semblent indiquer que ces deux phases d'altération proviennent principalement d'une interaction de la couche picturale avec le milieu extérieur. En effet, seules les zones périphériques ont subi une altération, que ce soit à l'échelle de la couche picturale ou des grains de minium.

La coloration noire des échantillons 11F01 et 13F07 est due à la présence très majoritaire de cristaux de plattnérite ($\beta\text{-PbO}_2$) dans toute l'épaisseur de la couche picturale. Contrairement aux deux cas évoqués précédemment, la stratigraphie des échantillons n'apporte pas d'information sur le processus de transformation du pigment.

La présence de remontées capillaires "artificielles" dans le mur 1.1 ne semble pas avoir influé sur la nature des phases d'altération. En effet, dans les deux échantillons prélevés à des cotes similaires et soumis à des flux capillaires distincts (11F01: cote 115cm et 11F07: cote 110cm), la couche d'altération superficielle est constituée de gypse, d'anglésite et de cérusite. On retrouve ces même phases dans les échantillons 11F02 et 13F08, prélevés dans des parties hautes et basse des murs (180cm et 0 cm respectivement), ce qui tend à montrer que l'altitude n'a pas d'influence directe sur l'apparition de phases d'altération.

IV.1.2.2. Technique sur lait de chaux frais (LCF)

La technique de peinture à l'eau sur lait de chaux ne diffère pas fondamentalement de la technique de la vraie fresque. Les pigments délayés à l'eau sont étendus sur un enduit frais appliqué sur le mortier éventuellement sec. Ceci permet de retarder l'exécution de la surface peinte, au contraire de la vraie fresque qui est réalisée à même le mortier frais.

Echantillon 11LCF03

L'échantillon 11LCF03 (3 mm x 2 mm x 1 mm) été prélevé à la cote 120 cm, dans une zone particulièrement dégradée. Le noircissement, très hétérogène, se manifeste en particulier dans les fissures que présente la couche picturale (*figure IV-31a*). Un voile grisâtre, présent indépendamment de la décoloration noire, est formé de grains incolores superficiels (*figure IV-31b*).

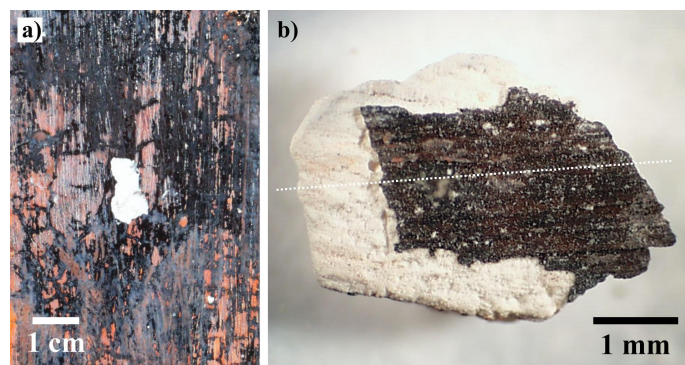


Figure IV-31: (a) Localisation du prélèvement 11LCF03. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x27.

L'analyse de la surface de la couche picturale par DRX montre la présence majoritaire de plattnérite (β - PbO_2), mais également de la forme orthorhombique du dioxyde de plomb (scrutinyte, α - PbO_2) ainsi que du gypse (figure IV-32).

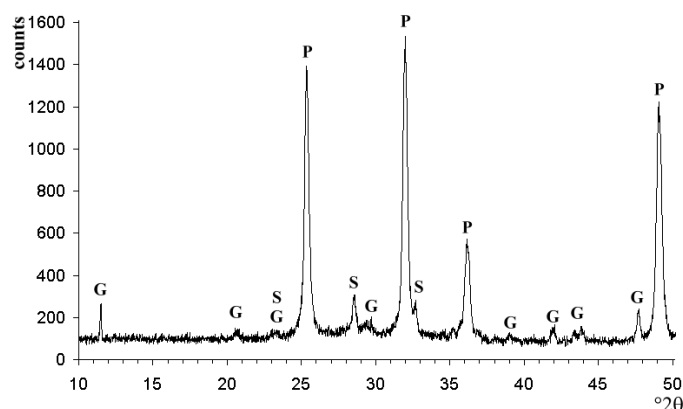


Figure IV-32: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11LCF03 dans l'intervalle angulaire $[10-50]^\circ 2\theta$. Pics de la plattnérite β - PbO_2 , (P) du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G) et de la scrutinyte α - PbO_2 (S).

D'après les observations de la section transversale en microscopie photonique, la couche picturale est constituée par un assemblage désordonné de grains de couleur brune à noire (figure IV-33a). Par endroits, la partie inférieure comporte une fine couche de couleur orangée. Les grains composant la couche brune sont constitués de cristallites de forme aciculaire formant des assemblages étoilés de taille micrométrique (figure IV-33b).

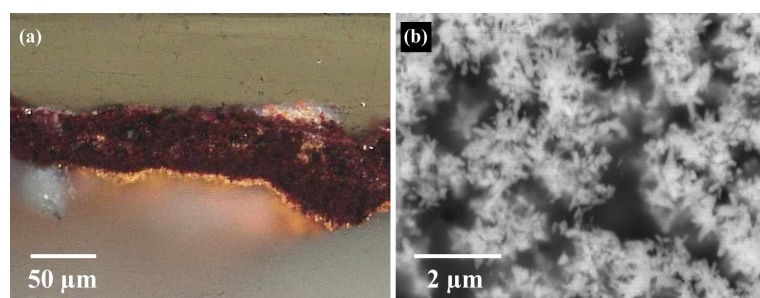


Figure IV-33: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe 11LCF03 (x500). (b) Vue en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) des grains constituant la couche d'altération de couleur brun-noir (x16000).

Les analyses élémentaires par microsonde électronique indiquent la présence de calcium et de soufre en surface de la couche picturale mais également dans les interstices présents entre les grains plombifères (figure IV-34). Il est raisonnable de penser que ces éléments chimiques, associés à l'oxygène, constituent le gypse précédemment détecté par diffraction de rayons X.

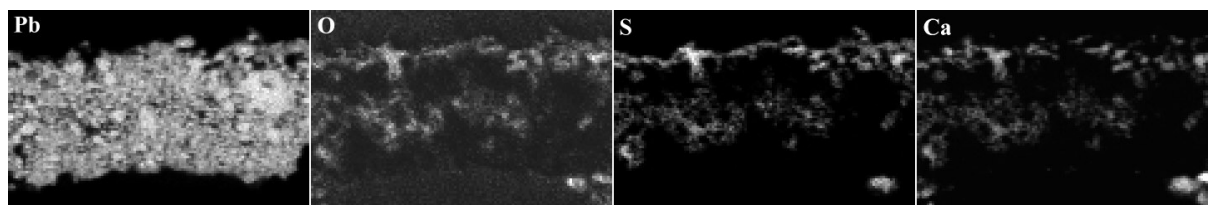


Figure IV-34: Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique au sein de la coupe transversale de l'échantillon 11LCF03 ($120\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$). Pas latéral: $1\mu\text{m}$.

Echantillon 11LCF04

L'échantillon 11LCF04 ($5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) provient du bas du mur 11 (cote 40 cm), au dessus d'une zone où l'ensemble de la peinture (couche picturale et enduit sous-jacent) s'est détaché (figure IV-35a). La surface, de couleur rouge-orangé, présente des taches blanchâtres suivant dans certains cas les reliefs dus aux coups de pinceau (figure IV-35b).

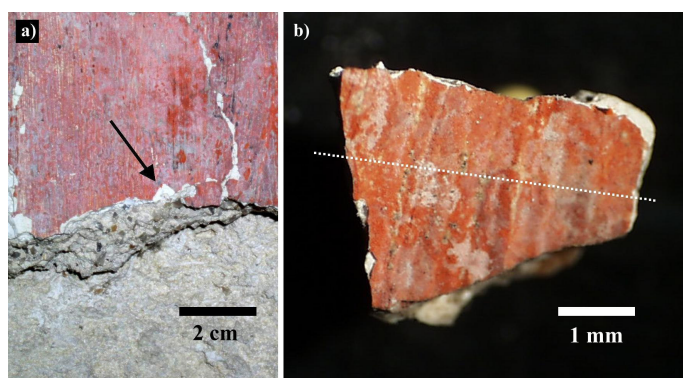


Figure IV-35: (a) Localisation du prélèvement 11LCF04. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x27.

Hormis le principal constituant du pigment d'origine (minium, Pb_3O_4), la surface externe de la couche picturale contient des quantités significatives de carbonate de plomb (cérusite, PbCO_3) et de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et, dans une moindre mesure, de sulfate de plomb (anglésite, PbSO_4) (figure IV-36).

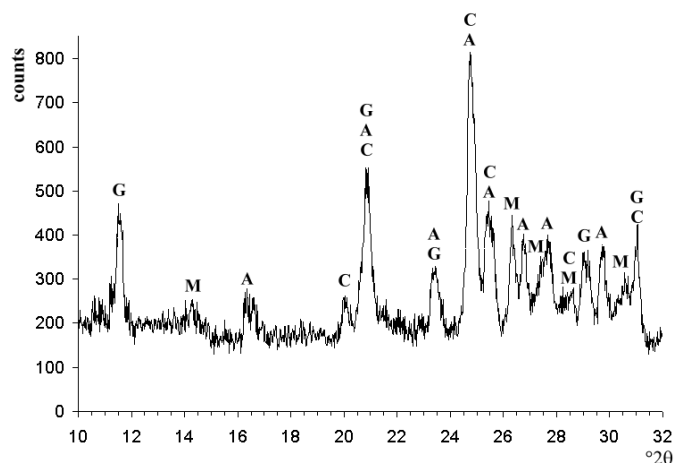


Figure IV-36 : Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11LCF04 dans l'intervalle angulaire $[18-32]^\circ 2\theta$, montrant la présence de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G), de cérusite PbCO_3 (C), d'anglésite PbSO_4 (A) et de minium Pb_3O_4 (M).

La structure interne de la couche picturale se décompose en différentes strates visibles en microscopie optique (*figure IV-37a*) et électronique (*figure IV-37f*). Une couche superficielle, épaisse d'environ 5 à 10 micromètres, apparaît incolore et translucide en lumière réfléchi. Elle recouvre la couche de pigment (quelques dizaines de micromètres), qui présente par endroits des décolorations blanches.

La répartition des composés identifiés par DRX a été déterminée par cartographie Raman dans une zone caractéristique (24 x 48 μm), avec un pas latéral de 2 μm (*figures IV-37b à IV-37e*). Les zones présentant une décoloration blanche sont majoritairement composées de cérusite et, localement, de Pb_3O_4 . Les analyses Raman effectuées dans la couche supérieure translucide, perturbées par les pics de la résine d'enrobage, n'ont pas permis de confirmer la présence de gypse.

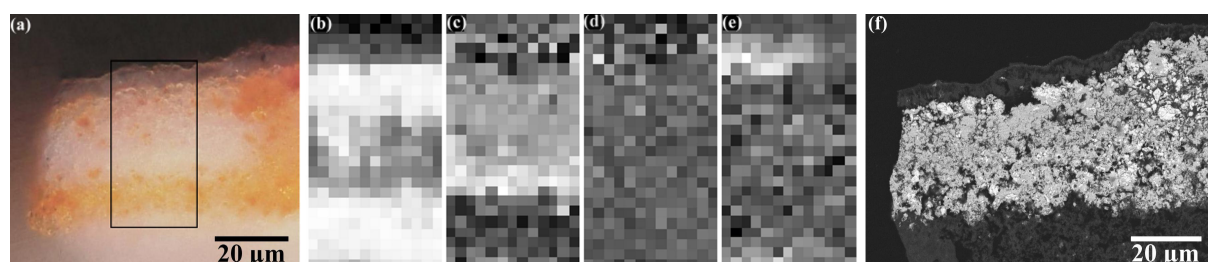


Figure IV-37: (a) Vue en microscopie photonique de la zone de 11LCF04 cartographiée par spectrométrie Raman. Cartographies (12 x 24 points) de la zone caractéristique. (b) minium Pb_3O_4 ; (c) cérusite PbCO_3 ; (d) anglésite PbSO_4 ; (e) calcite CaCO_3 . (f) Vue en microscopie électronique à balayage de la même zone (électrons rétrodiffusés, x 950).

Dans les zones d'altération de couleur blanche, dont les analyses par microspectrométrie Raman ont montré qu'il s'agissait principalement de cérusite, les particules sont de taille inférieure au micromètre (*figure IV-38a*). Certaines zones de couleur orangée en microscopie photonique contiennent des grains de minium de dimensions supérieures (>5 μm) n'ayant subi qu'une altération partielle localisée en périphérie des grains (*figure IV-38b*).

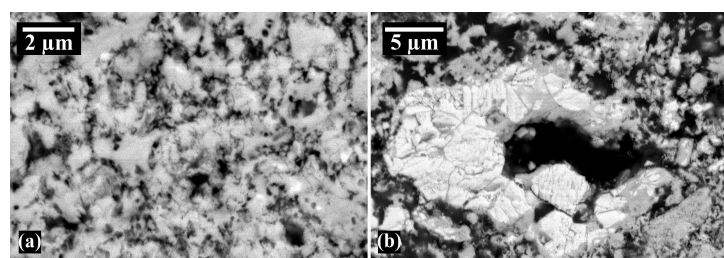


Figure IV-38: Vue en microscopie électronique à balayage de la coupe 11LCF04. (a) Cristaux de cérusite (électrons rétrodiffusés, x 8000). (b) Grain de minium partiellement altéré (électrons rétrodiffusés, x 3700).

Echantillon 13LCF09

Le prélèvement 13LCF09 (5 mm x 3 mm x 1,5 mm) provient d'une zone présentant des hétérogénéités chromatiques importantes (cote 45 cm), faisant apparaître les micro-reliefs dus aux coups de pinceau (*figure IV-39a*). La surface de l'échantillon, de couleur noire, est couverte par endroits de grains incolores (*figure IV-39b*).

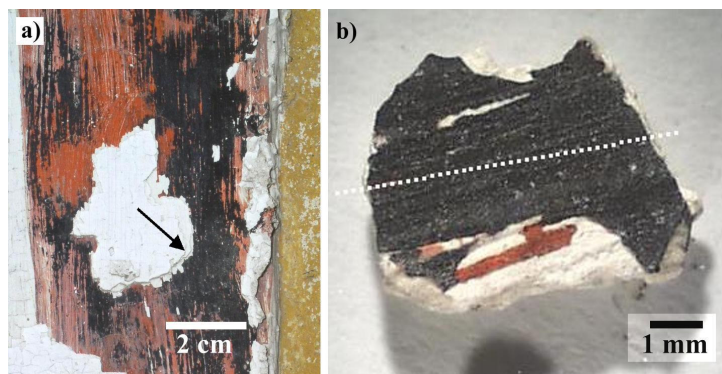


Figure IV-39: (a) Localisation du prélèvement 13LCF09. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x27.

L'analyse de la surface par DRX révèle la présence de gypse et des deux polymorphes du dioxyde de plomb, la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ étant majoritaire par rapport à la scrutinyite $\alpha\text{-PbO}_2$ (figure IV-40).

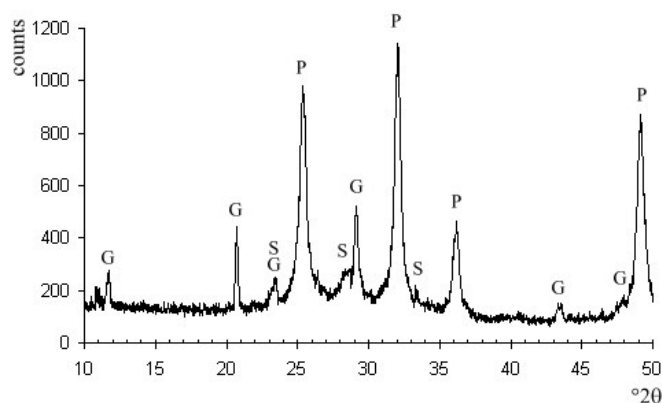


Figure IV-40: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13LCF09 dans l'intervalle $[10-50]^\circ 2\theta$, montrant la présence majoritaire de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P), de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G) et des traces possibles de scrutinyite $\alpha\text{-PbO}_2$ (S)

Les observations de la coupe transversale montrent que seule la partie supérieure de la couche picturale a subi un noircissement (figure IV-41a), même si localement l'altération semble s'être propagée dans toute l'épaisseur de la couche de pigment (figure IV-41b).

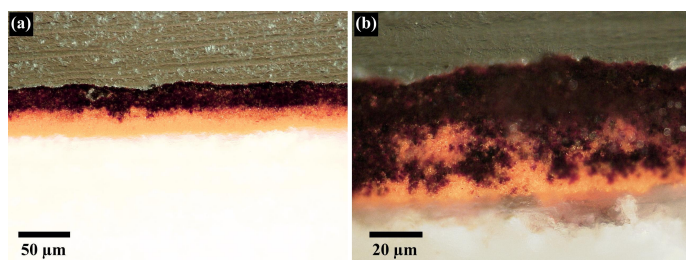


Figure IV-41: Vues en microscopie photonique de la coupe transversale de 13LCF09. (a) x200. (b) x500.

La partie inférieure de la couche picturale, incluant les zones rouges et la couche inférieure d'enduit, a été analysée par diffraction de rayons X en configuration ponctuelle. Elle est principalement constituée de calcite, de Pb_3O_4 et de plattnérite (figure IV-42).

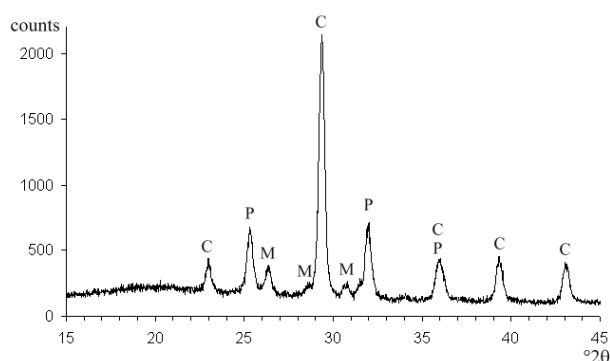


Figure IV-42: Diffractogramme de la couche picturale de l'échantillon 13LCF09 obtenu en mode "focalisé", montrant la présence de calcite CaCO_3 (C), de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P) et de minium Pb_3O_4 (M).

Les cartographies élémentaires effectuées par microsonde électronique montrent la présence de calcium, de soufre et d'oxygène dans la partie extérieure de la couche picturale, formant un film continu de quelques micromètres d'épaisseur, mais également dans des zones ponctuelles présentes dans les 20 μm supérieurs (figure IV-43). Ces éléments sont vraisemblablement associés sous forme de cristaux de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dont la présence a été mise en évidence par diffraction de rayons X.

Les distributions de Ca, S, O d'une part, et Pb d'autre part, sont complémentaires dans la partie supérieure de la couche picturale. Il semble donc que le gypse soit réparti en surface et dans les interstices présents entre les grains plombifères constituant la couche d'altération de couleur brun-noir. Par ailleurs, les zones inférieures de couleur rouge contiennent probablement de la calcite, comme l'indique la présence conjointe du calcium et de l'oxygène et l'absence de soufre.

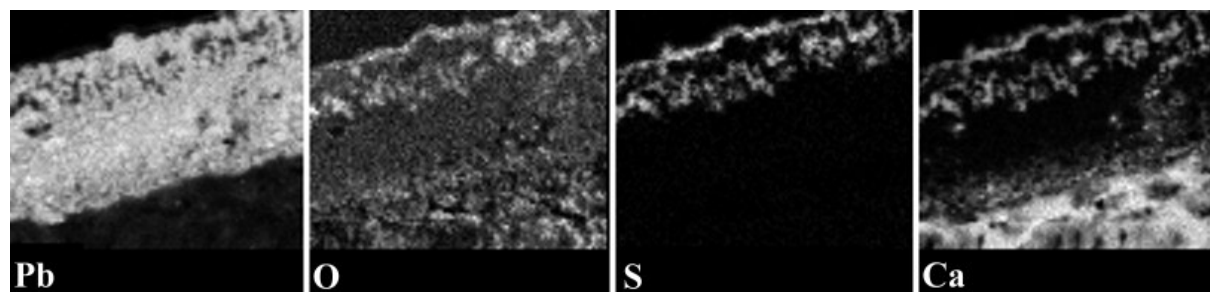


Figure IV-43: Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique au sein de la coupe transversale de l'échantillon 13LCF09 (100 μm x 80 μm). Pas latéral : 1 μm .

Les observations au MEB en mode "électrons rétrodiffusés" confirment la présence d'une phase de densité relativement faible en surface de la couche picturale ainsi que dans les interstices présents entre les grains plombifères (figure IV-44a). Les analyses chimiques par spectroscopie EDS, montrant la présence de calcium et de soufre et/ou de plomb, confirment qu'il s'agit du gypse identifié par DRX. Les zones de couleur noire sont constituées d'amas de grains plombifères, vraisemblablement composés de cristaux de plattnérite englobant des cristaux de pigment encore intacts (figure IV-44b).

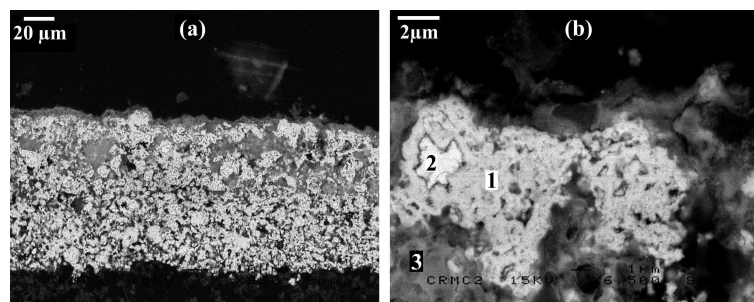


Figure IV-44: Images d'électrons rétrodiffusés de la section transversale de 13LCF09. (a) Ensemble de la stratigraphie, x950. (b) Détail (x6500) d'un amas de grains plombifères constitué de cristaux de plattnérite (1) englobant un grain de minium (2) et environné de cristaux de gypse (3).

Echantillon 13LCF010

L'échantillon 13LCF010 (5 mm x 4 mm x 0,5 mm) provient de la même zone que 13LCF09, mais présente une surface rougeâtre, localement rose du fait de la présence de grains superficiels incolores (figure IV-45).

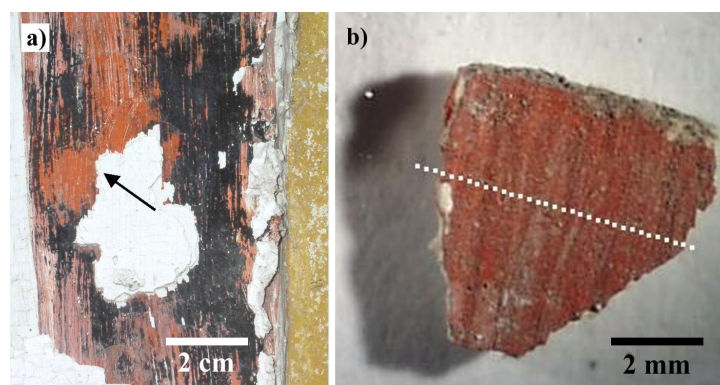


Figure IV-45: (a) Localisation du prélèvement 13LCF010. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu approximatif de la coupe transversale. Grandissement d'origine : x27.

D'après les analyses par DRX, la surface se compose principalement de cérusite PbCO_3 , d'anglésite PbSO_4 , de gypse et de Pb_3O_4 (figure IV-46).

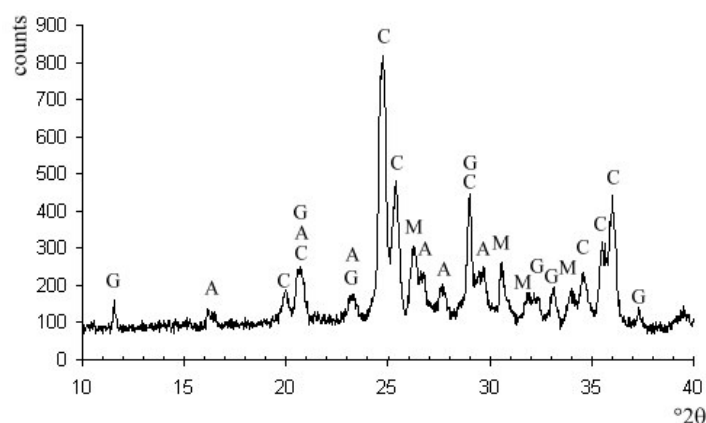


Figure IV-46: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13LCF010, montrant la présence de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G), de cérusite PbCO_3 (C), d'anglésite PbSO_4 (A) et de minium Pb_3O_4 (M).

La stratigraphie de l'échantillon se compose d'une couche inférieure incolore (enduit calcaïque), une couche de couleur rouge-orangé (10 à 100 μm) et une couche superficielle incolore, discontinue (<20 μm) contenant des grains de couleur rougeâtre (figure IV-47a).

Une zone superficielle ($36\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$), comprenant la couche superficielle d'altération et une partie de la couche orangée, a été cartographiée par micro-spectrométrie Raman. Le traitement des spectres a permis de déterminer la répartition de l'anglésite PbSO_4 , de la cérusite PbCO_3 et du minium Pb_3O_4 (figure IV-47b à IV-47d). Les deux phases secondaires plombifères (anglésite/cérusite) sont présentes principalement dans la couche supérieure, sur une épaisseur d'environ 15 à 20 micromètres.

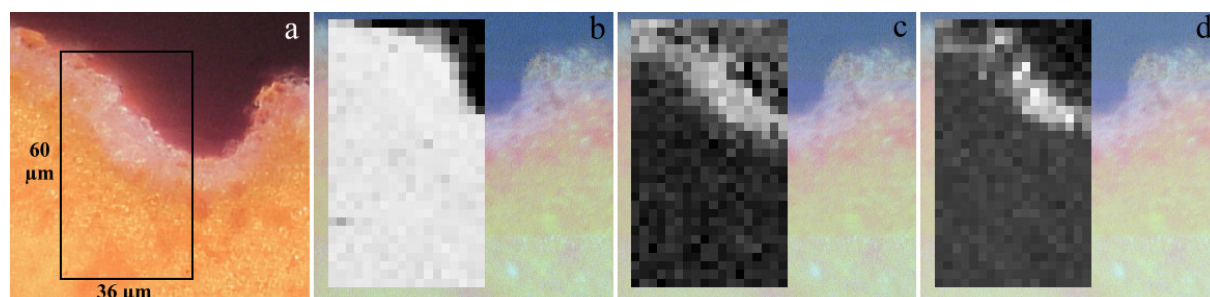


Figure IV-47: Cartographies Raman d'une zone supérieure de la coupe transversale de l'échantillon 13LCF10. (a) Vue en microscopie photonique de la zone cartographiée. Répartition du minium Pb_3O_4 (b), de la cérusite PbCO_3 (c) et de l'anglésite PbSO_4 (d). Pas latéral : $2\ \mu\text{m}$.

Les analyses et cartographies Raman révèlent également la présence de cérusite dans les zones inférieures incolores de la couche picturale, en contact avec l'enduit calcique (figure IV-48).

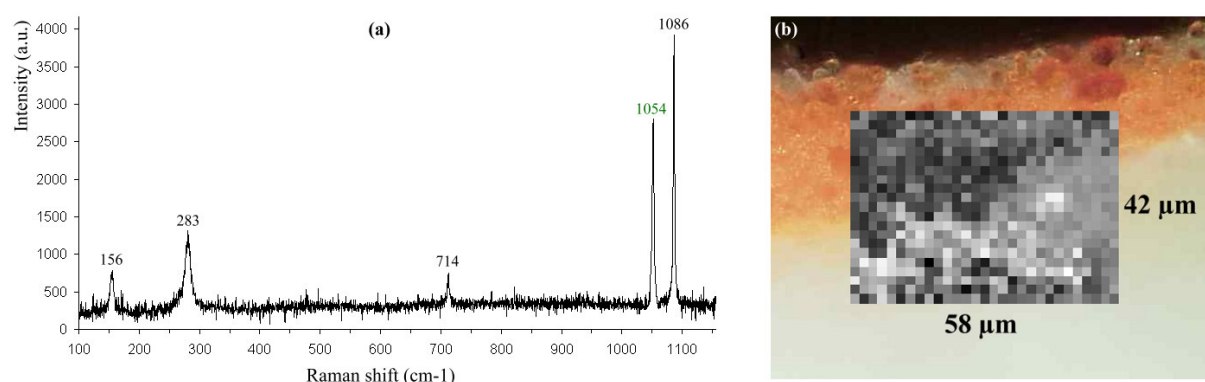


Figure IV-48: (a) Spectre Raman obtenu dans la partie inférieure incolore de la couche picturale de l'échantillon 13LCF010. Pics de la cérusite PbCO_3 (en vert) et de la calcite CaCO_3 (en noir). (b) Cartographie Raman de répartition de la cérusite PbCO_3^* (pas latéral: $2\ \mu\text{m}$).

D'après les observations au MEB, la couche supérieure est peu poreuse et possède une interface nette avec la couche inférieure orangée (figure IV-49a). Les grains de Pb_3O_4 , que l'imagerie d'électrons rétrodiffusés permet de distinguer des phases plombifères moins denses (PbCO_3 / PbSO_4) présentent dans la couche d'altération les caractéristiques morphologiques déjà observées dans les échantillons 11F07 et 11LCF04 notamment. On observe en effet des structures sphéroïdales comportant de nombreuses fissurations entre la partie extérieure du grain et une zone centrale creuse (figure IV-49b).

* En surimpression sur la partie de la coupe transversale cartographiée telle qu'elle apparaît en microscopie photonique (x200).

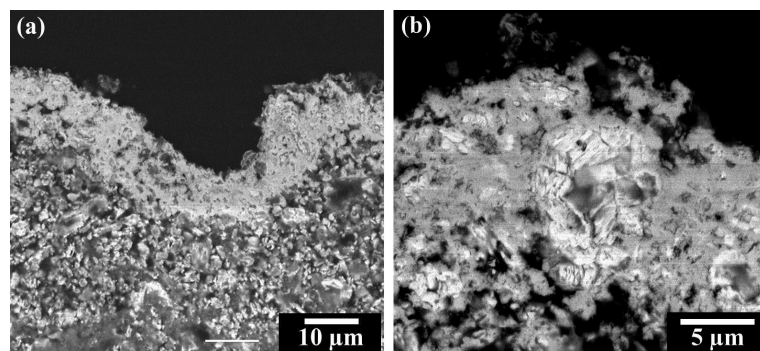


Figure IV-49: Vue en microscopie électronique à balayage de la coupe 13LCF010. (a) Zone cartographiée par microspectrométrie Raman (x 950). (b) Détail de la couche supérieure, montrant un grain de pigment inclus dans la couche d'altération (x 3000)

Bilan technique « LCF »

D'après l'ensemble des analyses, les décolorations présentes sur les bandes peintes selon la technique sur lait de chaux frais sont associées à la présence de plattnérite (noircissement), de cérusite et d'anglésite (blanchiment).

Dans les échantillons 11LCF03 et 13LCF09, la plattnérite est associée à de faibles quantités de scrutinyite, la forme orthorhombique du dioxyde de plomb. La structure stratigraphique de l'échantillon 13LCF09 donne une image du processus de transformation de la couche picturale. Il semble que les phases secondaires se sont initialement formées en surface puis, par propagation, dans l'épaisseur de la couche picturale. Dans l'échantillon 11LCF03, prélevé au dessus de la zone apparente de remontées capillaires, la quasi-totalité de la couche picturale a été transformée, révélant un plus grand avancement du processus d'altération du minium en plattnérite.

Dans les échantillons 11LCF04 et 13LCF010, prélevés à des altitudes comparables (40 cm et 45 cm respectivement), la cérusite et l'anglésite se caractérisent par des distributions spatiales distinctes. Si le sulfate de plomb est localisé dans les zones en contact direct avec l'atmosphère, le carbonate est réparti dans la totalité de la couche picturale, avec des concentrations parfois supérieures à proximité de l'enduit calcique. En l'absence de noircissement associé à la formation de plattnérite, la nature des phases d'altération semble donc dépendre directement de l'environnement immédiat du minium. Une différence notable entre ces deux échantillons réside dans la présence d'une épaisse couche de gypse (5-10 µm) en surface de 11LCF04, qui pourrait être liée à une plus grande mobilisation des ions sulfate et calcium par les remontées capillaires artificielles.

IV.1.2.3. Technique de la demi-fresque (DF)

A la différence de la technique de la vraie fresque, la demi-fresque est exécutée sur mortier sec préalablement mouillé. La cohésion des grains de pigment est également assurée par la formation d'une matrice calcique, mais la qualité et la tenue de la couche picturale dépend du temps de séchage du mortier, qui subit nécessairement un début de carbonatation.

Echantillon 11DF05

L'échantillon 11DF05 (1 mm x 0,5 mm x 0,5 mm) a été prélevé dans une zone fortement pulvérulente (cote 45 cm), laissant apparaître la couche inférieure d'enduit (figure IV-50). Il se caractérise par une couleur grise à noire et un relief superficiel important.

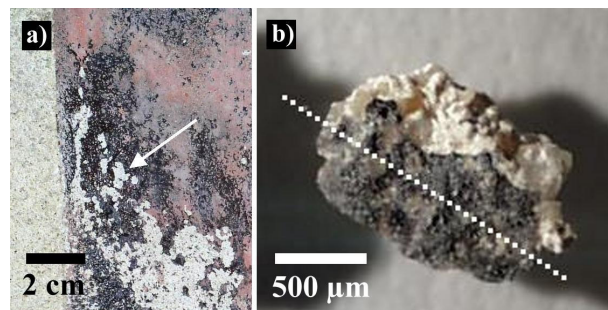


Figure IV-50: (a) Localisation du prélèvement 11DF05. (b) Vue à la loupe binoculaire (x40) de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée).

Une partie de la couche picturale altérée a été extraite d'un prélèvement analogue afin d'être analysée sous forme de poudre par DRX. Le diffractogramme obtenu révèle la présence majoritaire de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ et de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ainsi que de plus faibles quantités d'anglésite PbSO_4 et de minium Pb_3O_4 . Certains pics de plus faible intensité pourraient être attribués à la scrutinyite $\alpha\text{-PbO}_2$ et à la cérusite PbCO_3 (figure IV-51).

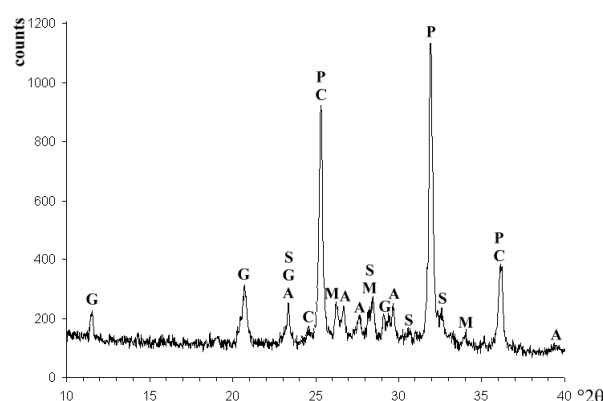


Figure IV-51: Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11DF05 dans l'intervalle angulaire $[10-40]^\circ 2\theta$, montrant la présence de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P), de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G), d'anglésite PbSO_4 (A), de minium Pb_3O_4 (M) et de traces possibles de scrutinyite $\alpha\text{-PbO}_2$ (S) et de cérusite PbCO_3 (C).

D'après les observations de la section transversale en microscopie photonique, la totalité de la couche picturale a subi une altération. Celle-ci se traduit par un brunissement homogène et l'apparition de phases incolores en surface et dans la couche picturale (figure IV-52).

Certains grains présents à proximité de la couche de préparation apparaissent en lumière réfléchie avec une coloration brun-rouge.

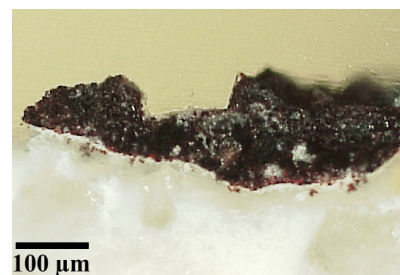


Figure IV-52: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 11DF05 (x200).

Les observations au MEB permettent de distinguer les phases plombifères présentes principalement en surface de la couche picturale, du gypse présent dans la totalité de la coupe (figure IV-53a). Les zones apparaissant en noir en microscopie photonique, vraisemblablement constituées de plattnérite, sont formées d'agrégats de cristaux de taille sub-micrométrique assemblés en étoile (figure IV-53b).

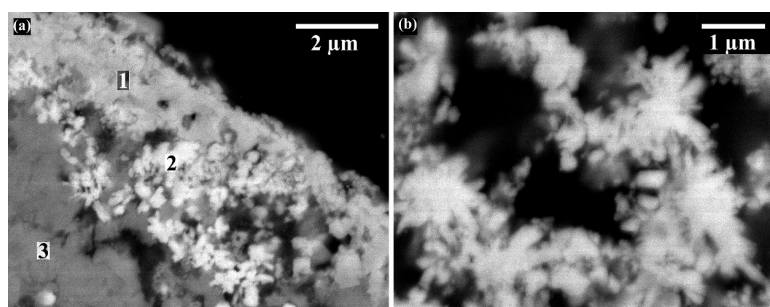


Figure IV-53: Vues au MEB de la coupe 11DF05. (a) Zone supérieure (x10000): couche superficielle d'anglésite PbSO_4 et/ou de cérusite PbCO_3 (1), des grains de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (2) et des cristaux de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). (b) Détail des grains de plattnérite (x15000).

Echantillon 11DF06

Le prélèvement 11DF06 (1,5 mm x 1 mm x 0,2 mm) provient d'une zone de couleur rose-orangé homogène, caractéristique des 80 cm supérieurs de la bande peinte. (figure IV-54a). L'échantillon se caractérise par une surface externe cohérente (figure IV-54b) et une surface interne de couleur noire comportant des grains blancs probablement issus de la couche d'enduit (figure IV-54c).

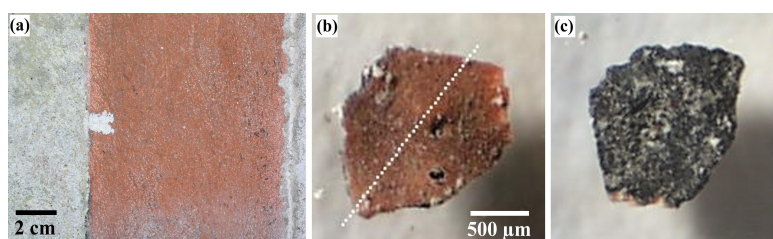


Figure IV-54: (a) Localisation du prélèvement 11DF06. (b) Vue à la loupe binoculaire (x40) de la surface externe de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). (c) Surface interne de l'échantillon..

L'analyse de la surface externe par DRX révèle la présence majoritaire d'anglésite PbSO_4 et de minium Pb_3O_4 (figure IV-55a). L'intensité des pics du sulfate de plomb coïncide avec les intensités relatives théoriques, ce qui atteste de l'orientation aléatoire des cristaux. Par ailleurs, le diffractogramme obtenu par focalisation des rayons X sur la section transversale comporte les pics de la plattnérite et de la calcite (figure IV-55b).

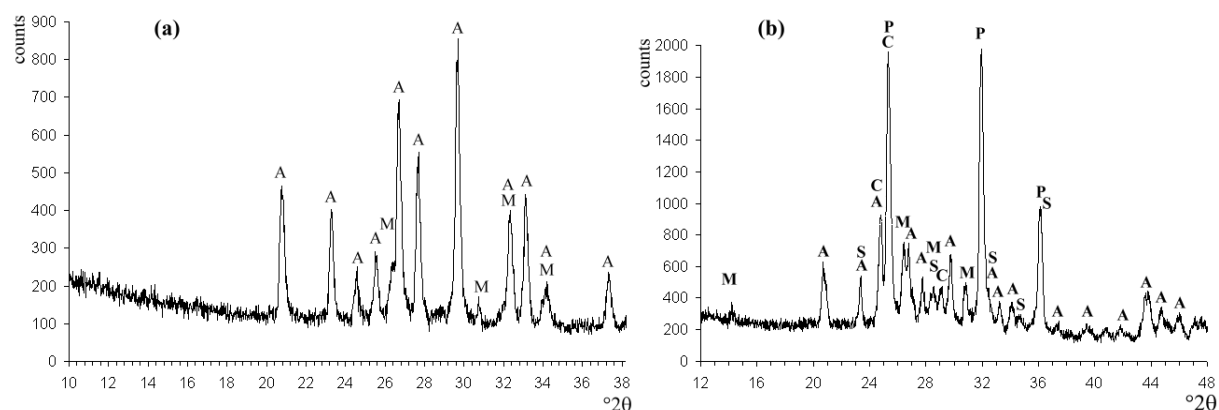


Figure IV-55: (a) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11DF06 montrant la présence majoritaire d'anglésite PbSO_4 (A) et de minium Pb_3O_4 (M). (b) Diffractogramme obtenu en mode « focalisé » sur la coupe transversale, montrant les pics de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P) et de la calcite CaCO_3 (C). Position des pics les plus intenses de la scrutinyite $\alpha\text{-PbO}_2$ (S).

La partie inférieure de la couche picturale, de couleur brune à noire, est nettement séparée de la couche supérieure. Celle-ci est constituée de grains de couleur rouge-orangée et, près de la surface, de grains incolores (*figure IV-56a*). Sur l'ensemble de la coupe stratigraphique, l'épaisseur de la couche supérieure est régulière (30 à 40 μm), tandis que la couche inférieure, suivant les reliefs de l'enduit sous-jacent, mesure entre 0 et 80 μm d'épaisseur. Les observations au MEB de la couche supérieure montrent que cette couche est constituée d'un réseau continu et poreux formé d'une phase homogène de densité relativement faible dans laquelle sont inclus des grains de densité supérieure (*figure IV-56b*). La couche inférieure de couleur brune est constituée de particules dont la granulométrie, très variée, va de la centaine de nanomètres à 10 micromètres environ (*figure IV-56c*).

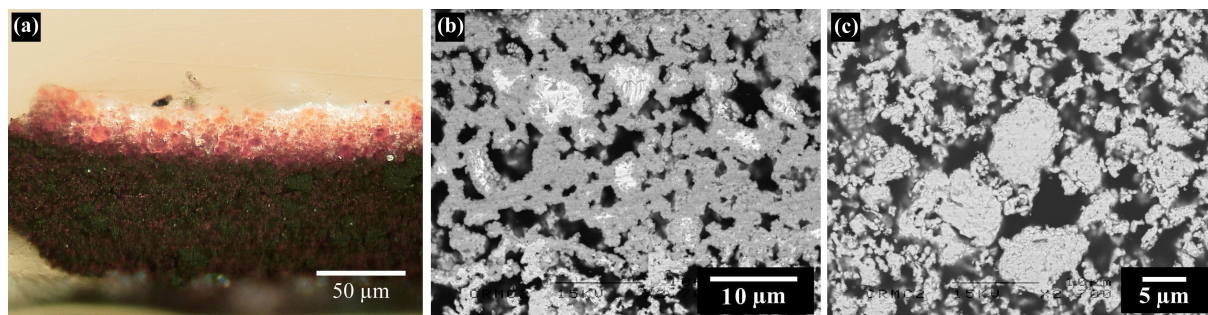


Figure IV-56: (a) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 11DF06. Grandissement d'origine: x200). Images d'électrons rétrodiffusés de la couche superficielle (b, x2700) et de l'un des grains constituant la couche inférieure brune (c, x 9500).

Les cartographies élémentaires obtenues par microsonde électronique montrent clairement la corrélation entre le plomb, le soufre et l'oxygène (couche supérieure), le calcium et l'oxygène (couche inférieure), le calcium, le soufre et l'oxygène (couche intermédiaire) (*figure IV-57*). Elles confirment donc la présence d'anglésite, de calcite et de gypse. Ce dernier est présent majoritairement dans les zones interstitielles de la couche brune ainsi qu'à l'interface entre la couche calcique inférieure et la couche supérieure plombifère.

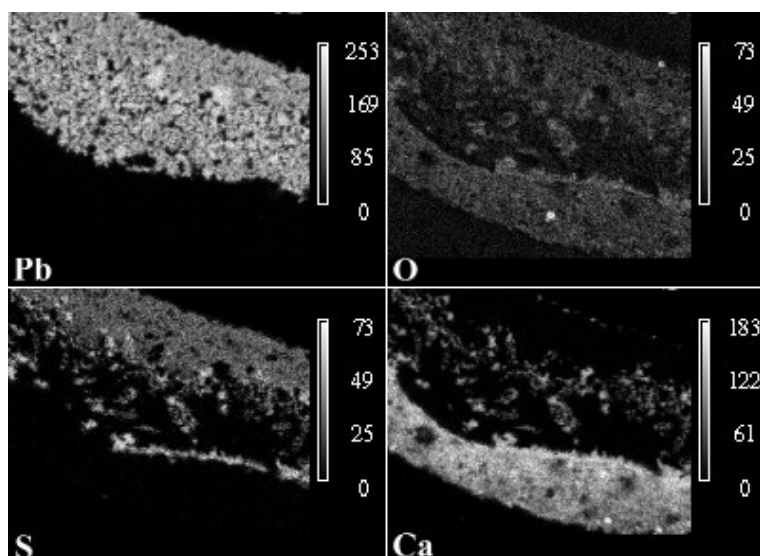


Figure IV-57 : Cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique dans la couche picturale de l'échantillon 11DF06 (160 μm x 130 μm). Pas latéral : 1 μm .

Echantillon 13DF011

Le prélèvement a été effectué en bas du mur (cote 35 cm), dans la seule zone présentant une importante décoloration gris sombre. La peinture présente de nombreuses lacunes due à la désagrégation de la couche picturale (*figure IV-58a*). L'échantillon 13DF011 (1,7 mm x 1 mm x 0,4 mm) présente en surface les deux types de décolorations (noircissement et blanchiment) (*figure IV-58b*).

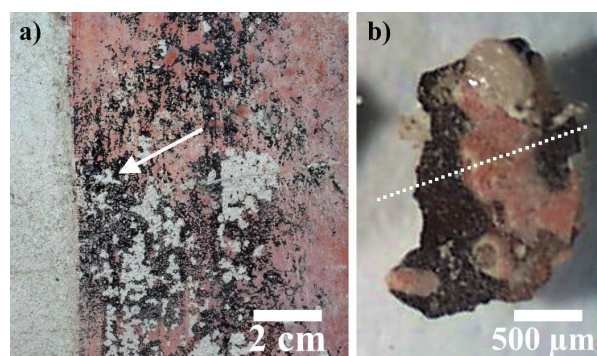


Figure IV-58: (a) Localisation du prélèvement 13DF011. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : x40.

L'analyse de la couche picturale par DRX, effectuée en mode focalisé suivant l'axe de découpe de la section transversale, révèle la présence de gypse, de cérusite, d'anglésite et de plattnérite (*figure IV-59a*). Certains pics de faible intensité n'ont pas pu être attribués. L'observation de la stratigraphie met en évidence la structure des deux types d'altération (*figure IV-59b*). Les zones noircies correspondent à la transformation de la couche picturale depuis la surface vers l'intérieur, se traduisant par un gradient chromatique. Les zones éclaircies, au contraire, sont constituées d'une couche superficielle incolore bien séparée de la couche inférieure de couleur orangée.

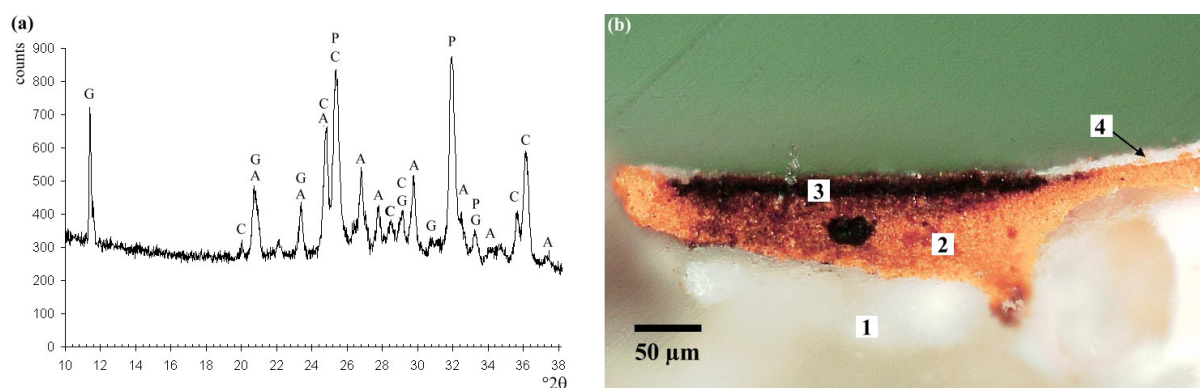


Figure IV-59: (a) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13DF011, montrant la présence majoritaire d'anglésite (A), de gypse (G), de plattnérite (P) et de cérusite (C). (b) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de 13DF011. (1) enduit calcique ; (2) couche rouge ; (3) couche d'altération noire ; (4) couche d'altération incolore.

Les grains constituant la couche noire d'altération présentent la morphologie caractéristique de certains cristaux de plattnérite déjà observés au MEB dans l'échantillon 11F01 notamment (*figure IV-60a*). En particulier, les grains de dimensions importantes présentent des contours déchiquetés et des cavités d'un diamètre inférieur au micromètre.

La couche d'altération incolore, de faible porosité, est constituée d'un mélange d'anglésite et de cérusite dans lequel sont inclus de grains de Pb_3O_4 (figure IV-60b).

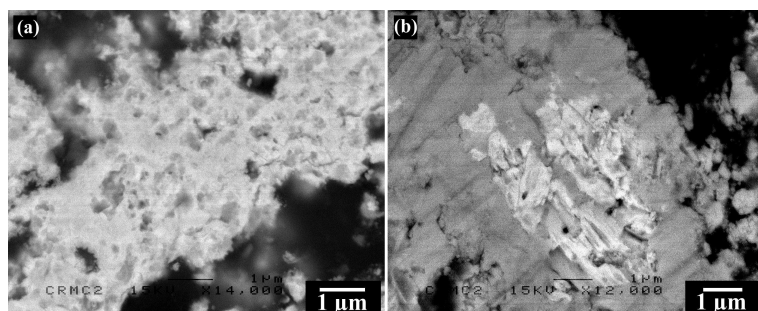


Figure IV-60: Vue en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) des constituants des couches d'altération de l'échantillon 11DF011. (a) Couche noire, $\times 14000$. (b) Couche incolore, $\times 12000$.

Echantillon 11DF012

L'échantillon 13DF012 (1,5 mm x 1 mm x 0,5 mm), prélevé à la cote 45 cm, provient d'une zone de couleur rose-orangée relativement homogène (figure IV-61a). La surface de l'échantillon présente une forte rugosité liée à la présence de grains de quartz (figure IV-61b).

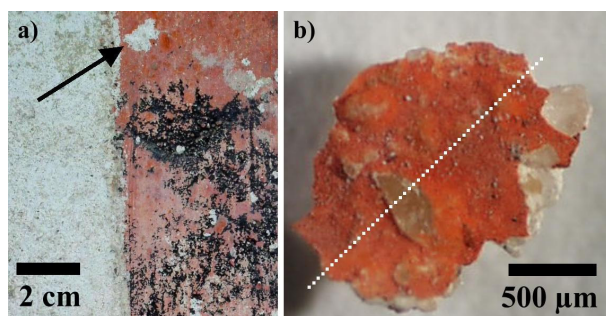


Figure IV-61: (a) Localisation du prélèvement 11DF012. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). Grandissement d'origine : $\times 40$.

Les analyses superficielles par DRX montrent la présence de Pb_3O_4 , de cérusite $PbCO_3$, de calcite $CaCO_3$ et de traces possibles de quartz SiO_2 (figure IV-62).

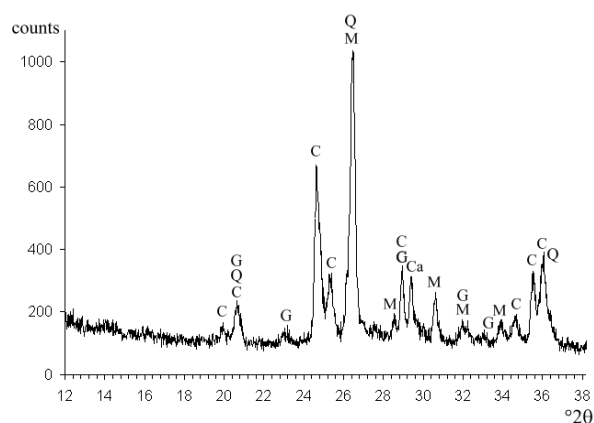


Figure IV-62 : Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 11DF012 dans l'intervalle $[15-50]^\circ 2\theta$, montrant la présence majoritaire de minium Pb_3O_4 (M), de cérusite $PbCO_3$ (C) et de calcite $CaCO_3$ (Ca). Les positions des pics du quartz SiO_2 (Q) et du gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (G) sont également indiquées.

La stratigraphie est constituée d'une couche inférieure blanche (enduit calcique), d'une couche de couleur orangée (10 à 40 μm) recouverte par une couche superficielle incolore épaisse de 5 à 10 μm (figure IV-63).

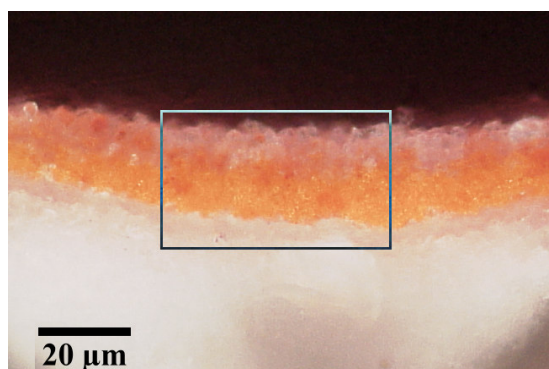


Figure IV-63: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 11DF012 (x200) et définition de la zone cartographiée par micro-spectrométrie Raman et microsonde électronique (50 μm x 30 μm).

Les analyses ponctuelles par micro-spectrométrie Raman confirment la présence de cérusite dans la couche superficielle et de Pb_3O_4 dans la couche orangée (figure IV-64). Par ailleurs, le pic principal de l'anglésite (976 cm^{-1}) est présent dans certains des spectres obtenus à l'interface entre la couche superficielle et la résine d'enrobage.

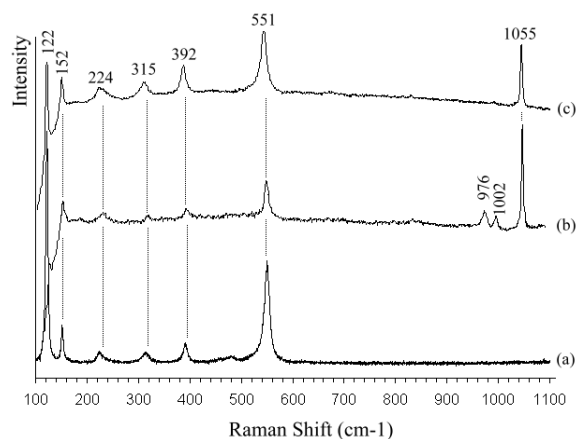


Figure IV-64: Spectres Raman obtenus dans la coupe transversale de l'échantillon 13DF012. (a) Couche inférieure rouge ($\lambda=514$ nm, $P=2\text{mW}$, 10 sec., 4 acc., x500) (b) Spectre obtenu à l'interface entre la couche supérieure blanche et la résine d'enrobage ($\lambda=514$ nm, $P=1\text{mW}$, 20 sec., 4 acc., x500). (c) Spectre caractéristique de la couche supérieure blanche (514 nm, $P=2\text{mW}$, 10 sec., 4 acc., x500). Echelle verticale arbitraire.

Une zone caractéristique (50 μm x 30 μm) a été sélectionnée pour déterminer la répartition de Pb_3O_4 , PbCO_3 , PbSO_4 et CaCO_3 au sein de la couche picturale (voir figure IV-63). Des cartographies Raman semi-quantitatives ont été réalisées avec un pas latéral de 2 μm suivant x et 1 μm suivant y .

Chacun des spectres a été corrélé aux spectres de référence des quatre composés identifiés, dans les intervalles [465-565] cm^{-1} (minium Pb_3O_4), [1045-1060] cm^{-1} (cérusite PbCO_3) et [965-995] cm^{-1} (anglésite PbSO_4). Dans le cas de la calcite (CaCO_3), le calcul de l'aire du pic principal (1087 cm^{-1}) par intégration du rapport signal/ligne de base dans l'intervalle [1079-1095] cm^{-1} s'est avéré plus pertinent. D'après les cartes obtenues, la couche de couleur orangée est constituée de minium et de faibles quantités de calcite, répartis de manière homogène, et, localement, de grains d'anglésite (figure IV-65). L'anglésite est également présente dans la couche supérieure incolore, qui contient majoritairement de la cérusite. Enfin, le signal associé à la calcite est notablement plus intense dans la partie supérieure de la couche d'enduit.

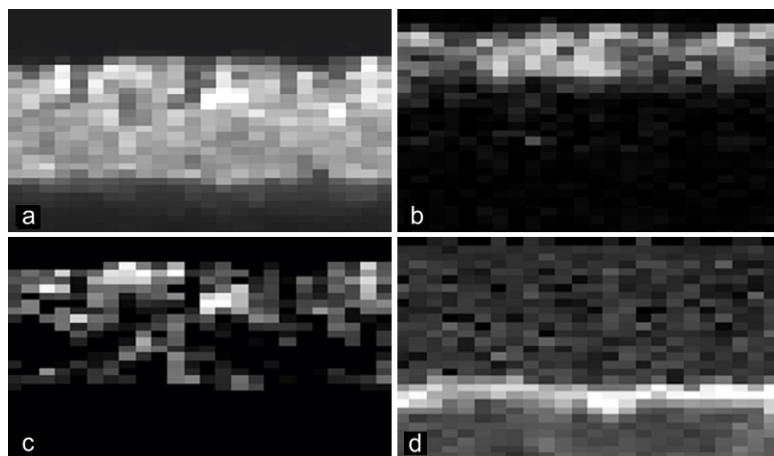


Figure IV-65: Cartographies Raman de répartition du minium Pb_3O_4 (a), de la cérusite $PbCO_3$ (b), de l'anglésite $PbSO_4$ (c) et de la calcite $CaCO_3$ (d) dans la couche picturale de l'échantillon 13DF012. $\lambda=514\text{ cm}^{-1}$, $P=1\text{ mW}$, 30 sec., 4 acc., $\times 500$.

Les cartographies de répartition atomique (Pb, O, S, Ca), obtenues par microsonde électronique dans une zone similaire, confirment la présence de sulfate de plomb au sein de la couche supérieure mais également dans la couche de couleur orangée (figure IV-66). Par ailleurs, le calcium détecté à l'interface couche picturale/ résine pourrait être attribué à la présence de cristaux de gypse.

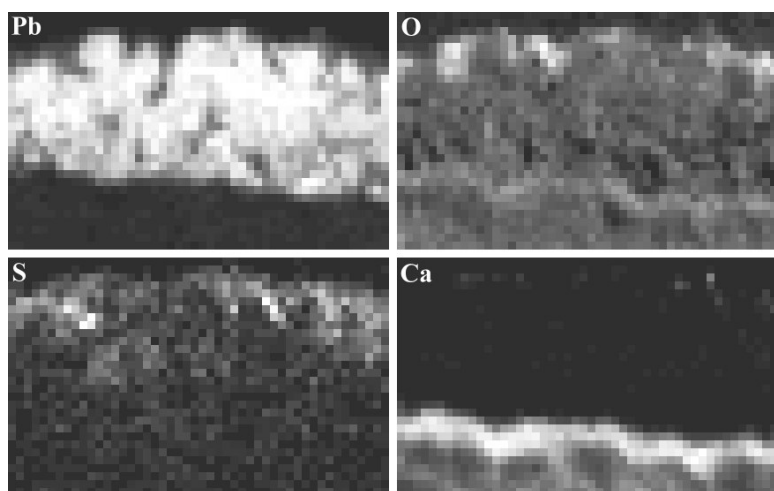


Figure IV-66: Cartographies atomiques du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues par microsonde électronique dans la coupe transversale de l'échantillon 13DF012 par microsonde électronique ($50\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$). Pas latéral : $1\mu\text{m}$.

L'imagerie d'électrons rétrodiffusés montre qu'une phase inorganique de faible densité, peut-être constituée de cristaux de gypse, est effectivement présente en surface de la couche picturale (figure IV-67a). La couche plombifère comporte de deux phases de densités distinctes. La phase la moins dense (cérusite/anglésite) est constituée d'agrégats homogènes, dans lesquels sont inclus des particules de Pb_3O_4 (figure IV-67b).

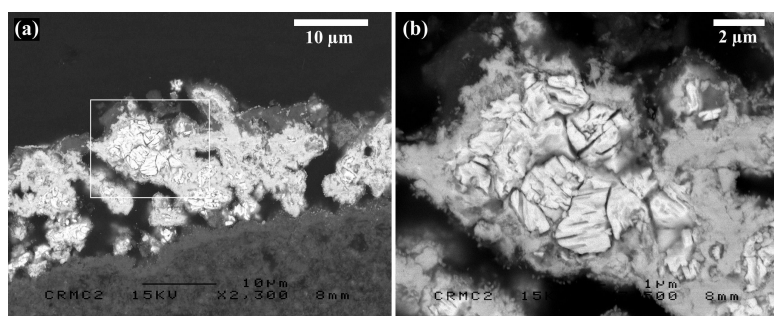


Figure IV-67 : (a) Vue en microscopie électronique à balayage de la partie supérieure de la stratigraphie de 13DF012 (électrons rétrodiffusés, $\times 2300$). (b) Détail d'un grain de minium Pb_3O_4 inclus dans la phase d'altération $PbCO_3$ / $PbSO_4$ (électrons rétrodiffusés, $\times 7500$).

Bilan « technique DF »

L'échantillon 11DF06 a été prélevé à la cote 130 cm dans une zone représentative de la partie supérieure de la bande peinte non affectée par les remontées capillaires. Il se distingue par une structure stratigraphique originale. La transformation du pigment en plattnérite (β - PbO_2) s'est produite dans la partie inférieure de la couche picturale, au contact de l'enduit calcique. Rappelons que celui-ci a subi, avant même l'application du pigment, une période de séchage pendant laquelle la chaux a été partiellement carbonatée. Par ailleurs, la partie supérieure de la couche picturale est constituée de cristaux de Pb_3O_4 inclus dans un assemblage de grains d'anglésite dont la concentration est maximale en surface. Malgré l'irrégularité de la couche picturale, l'épaisseur de cette couche est constante (30 à 40 μm) dans l'ensemble de l'échantillon.

Dans l'échantillon 11DF05, la transformation du Minium en plattnérite concerne l'intégralité de la couche picturale. L'avancement de cette transformation pourrait être lié à la présence de fortes remontées capillaires dans le bas du mur 1.1. La formation de plattnérite s'accompagne par ailleurs de l'apparition d'anglésite et vraisemblablement de cérusite, majoritairement en surface de l'échantillon.

Les échantillons 13DF011 et 13DF012 (cotes 35 cm et 45 cm respectivement) proviennent d'une zone présentant d'importantes altérations physiques ayant notamment entraîné la chute de fragments de matière picturale. Malgré l'absence de réservoir d'eau à la base du mur 1.3, il est probable que la partie inférieure de la peinture a subi des dommages liés à des flux capillaires "naturels".

La stratigraphie et la composition de l'échantillon 13DF012 sont similaires à celles observées dans une partie de l'échantillon 13DF011. On retrouve en effet une couche inférieure de couleur orangée, composée très majoritairement de Pb_3O_4 et une couche superficielle constituée de cérusite, d'anglésite, de gypse et de cristaux de minium résiduels. Dans le reste de l'échantillon 13DF011, le noircissement est dû à la transformation du Minium en plattnérite. Cette altération concerne principalement la partie superficielle (20 μm environ), mais aussi certaines zones isolées présents dans l'épaisseur de la couche picturale.

IV.1.2.4. Technique sur enduit sec remouillé (LCS)

La technique de peinture sur enduit sec remouillé est réalisée par application des pigments délayés à l'eau sur un enduit ayant subi une période de séchage. La perte d'eau s'accompagne, à l'instar de la technique sur mortier sec, de la carbonatation partielle de la chaux. Il s'ensuit une qualité d'exécution et une solidité moindres que dans le cas d'une peinture sur enduit frais.

Echantillon 13LCS013

La zone d'où a été prélevé l'échantillon 13LCS013 (cote 90 cm) se caractérise par une couleur superficielle grisâtre. La partie inférieure en contact avec l'enduit, visible après décollement de l'écaille de peinture, présente un aspect noirci uniforme (*figure IV-68a*). La surface de l'échantillon (4 mm x 4 mm x 0,1 mm) est gris-rose à l'extérieur, brun rouge à l'intérieur (*figure IV-68b et c*).

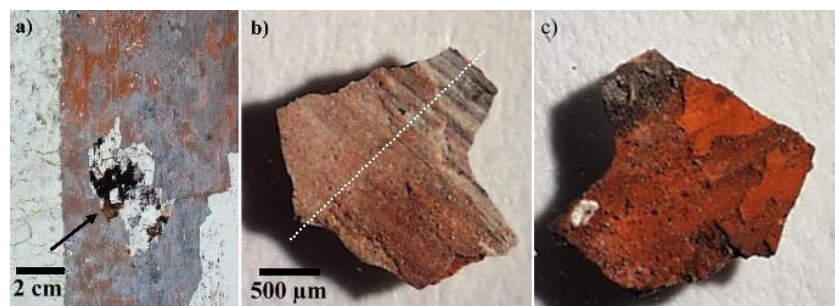


Figure IV-68: (a) Localisation du prélèvement 13LCS013. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface de l'échantillon et lieu de la coupe transversale (x25). (c) Vue de la surface interne (x25).

L'analyse minéralogique superficielle de l'échantillon par diffraction de rayons X montre la présence de Pb_3O_4 et de PbSO_4 (anglésite) dans des proportions comparables (figure IV-69a). L'analyse minéralogique de la coupe transversale, réalisée par DRX en mode "focalisé", montre que les zones d'altération brunes sont constituées de cristaux de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$, et confirment la présence de minium Pb_3O_4 et d'anglésite PbSO_4 (figure IV-69b).

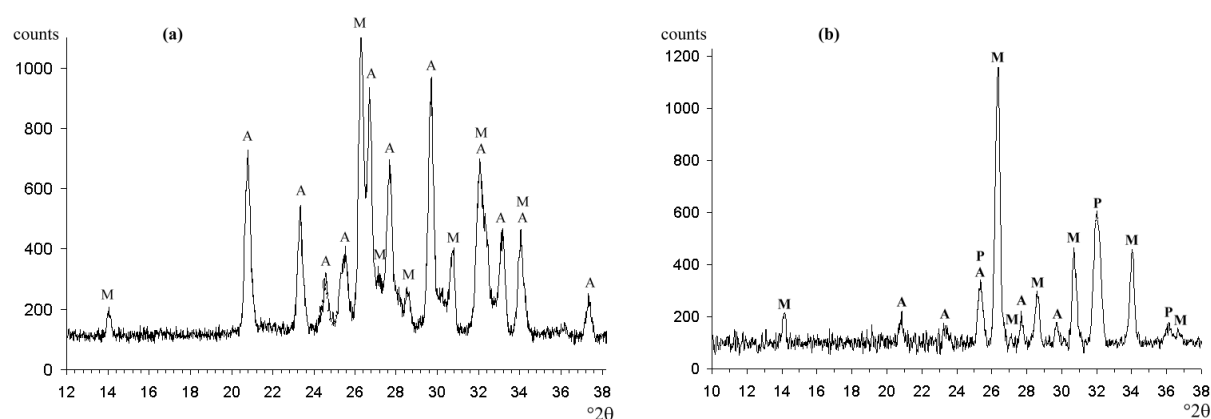


Figure IV-69: (a) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon 13LCS013, montrant la présence majoritaire de l'anglésite PbSO_4 (A) et du minium Pb_3O_4 (M). (b) Diffractogramme de la coupe transversale de 13LCS013. Pics de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ (P), du minium Pb_3O_4 (M) et de l'anglésite PbSO_4 (A).

La couche picturale est constituée d'une succession de strates de couleurs distinctes (figure IV-70a). En surface, la peinture comporte une couche incolore, d'épaisseur régulière (20 μm environ) contenant des grains de couleur orangée. D'après les analyses par micro-spectrométrie Raman, la couche superficielle est principalement composée de minium (Pb_3O_4), d'anglésite (PbSO_4) et de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La couche sous-jacente, de couleur brun-noir, est constituée de grains issus de la décoloration des grains de pigment. Son épaisseur varie entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres selon la zone observée.

D'après les observations au MEB en mode "électrons rétrodiffusés", la granulométrie des particules et la porosité diffèrent dans chaque zone caractéristique (figure IV-70b). En surface de la couche picturale, les grains apparaissant incolores en microscopie photonique forment une couche continue, très peu poreuse, dans laquelle sont inclus quelques grains de minium. Les zones brunes se distinguent des zones orangées par une moindre porosité apparente.

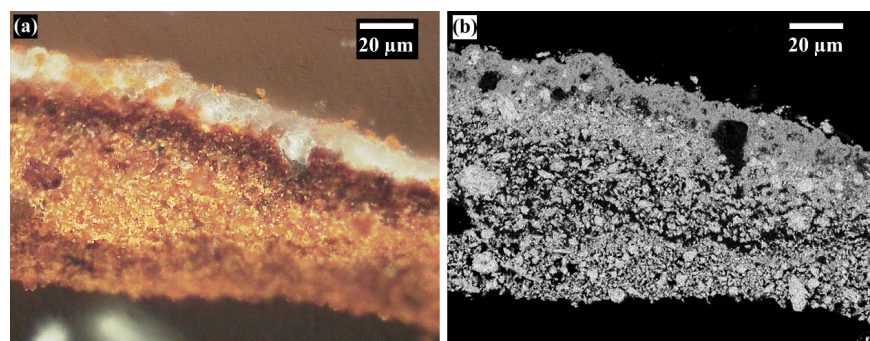
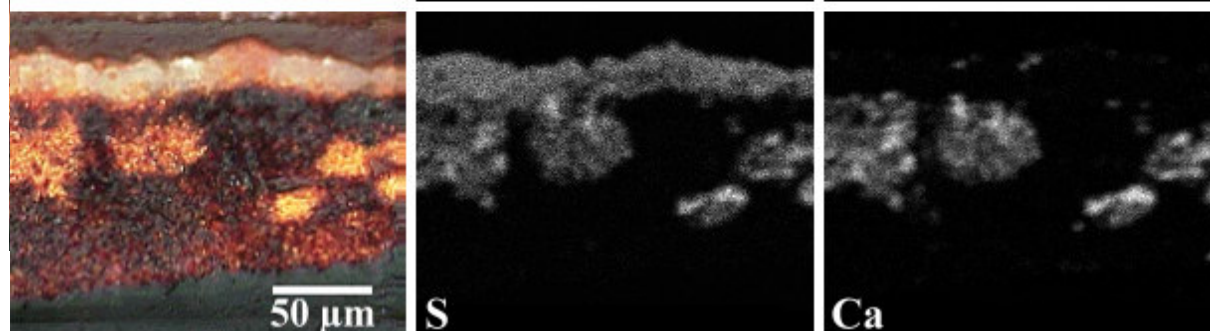


Figure IV-70: (a) Vue en microscopie optique de la coupe transversale de l'échantillon 13LCS013 (x200). (b) Vue en microscopie électronique à balayage de la même zone (électrons rétrodiffusés, x500).

Les cartographies élémentaires obtenues par microsonde électronique montrent que du soufre est présent dans la couche superficielle incolore en association avec du plomb et de l'oxygène (figure IV-71). En outre, le soufre est associé au calcium et à l'oxygène dans certaines zones apparaissant de couleur orangée en microscopie photonique présentes dans la couche inférieure brune. Il semble donc que du gypse soit présent dans la couche picturale, bien que ce composé n'ait pas été détecté avec certitude par DRX, dans des zones où le minium n'a pas été transformé en plattnérite.

Figure IV-71: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 13LCS013 et cartographies élémentaires du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium obtenues dans la même zone (200 µm x 160 µm).



Echantillon 13LCS014

L'échantillon 13LCS014 (5 mm x 5 mm x 0,3 mm), prélevé en haut du mur 1.3 (cote 195 cm), est de couleur brun-rouge homogène (figure IV-72). La surface, globalement plane, présente des cratères de taille variable formés par des bulles d'airs lors du séchage de la couche picturale. La face interne de l'échantillon présente une couleur hétérogène, allant de l'orangé au brun sombre (figure IV-72c).

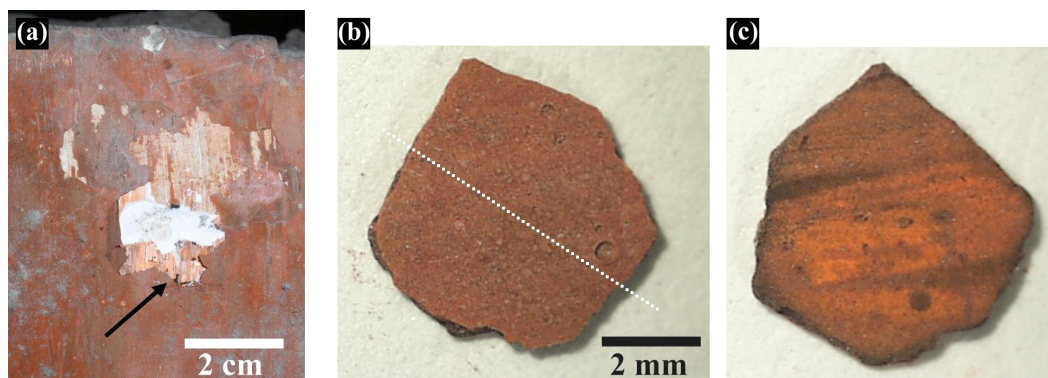


Figure IV-72: (a) Localisation du prélèvement 13LCS014. (b) Vue à la loupe binoculaire de la surface externe de l'échantillon (grandissement d'origine : x25) et lieu de la coupe transversale (ligne pointillée). (c) Vue à la loupe binoculaire de la surface interne de l'échantillon 13LCS014 (x25).

Les analyses minéralogiques de la surface externe par diffraction de rayons X montrent la présence de minium Pb_3O_4 et d'anglésite $PbSO_4$ (majoritaires) ainsi qu'une faible proportion de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (figure IV-73a). Les diffractogrammes obtenus sur la surface interne comportent les pics du minium et de la plattnérite $\beta-PbO_2$ (figure IV-73b).

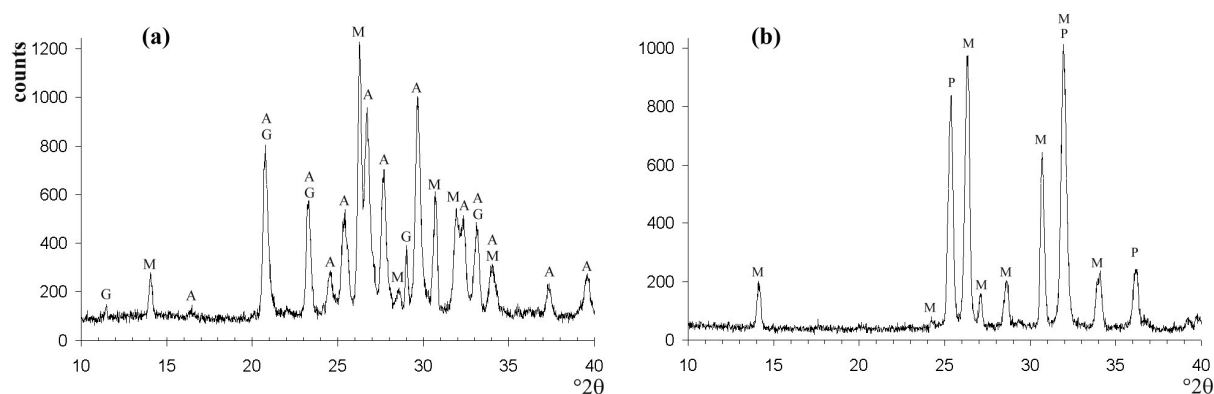


Figure IV-73: (a) Diffractogramme obtenu dans l'intervalle $[10-40]^\circ 2\theta$ en surface de l'échantillon 13LCS014, montrant la présence majoritaire de minium Pb_3O_4 (M) et d'anglésite $PbSO_4$ (A), ainsi que de faibles quantités de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (G). (b) Diffractogramme obtenu au verso de l'échantillon 13LCS014 dans l'intervalle $[10-40]^\circ 2\theta$. Pics de la plattnérite $\beta-PbO_2$ (P) et du minium Pb_3O_4 (M).

La stratigraphie de l'échantillon peut être décrite comme une succession de cinq couches de couleurs et d'épaisseurs distinctes (figure IV-74) :

- (a) couche superficielle blanche, discontinue, (4 à 8 μ m)
- (b) couche de couleur orangé (25 μ m)
- (c) couche hétérogène, formée de grains de couleur noire à orange (100 μ m)
- (d) couche de couleur brun sombre, homogène (140 μ m)
- (e) couche inférieure de couleur orangé, discontinue (< 5 μ m)

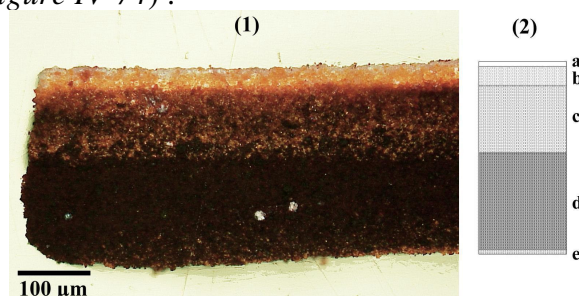


Figure IV-74: (1) Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon 13LCS014 (x200). (2) Succession stratigraphique.

La distribution des différents éléments constitutifs de l'anglésite, la plattnérite et Pb_3O_4 (détectés par DRX) a été déterminée par microsonde électronique à l'extrémité gauche de la coupe stratigraphique (*figure IV-75*). En parallèle, la répartition de Pb_3O_4 et PbSO_4 a été déterminée, sur l'ensemble de la stratigraphie, par la réalisation de cartographies Raman sur une zone de $15\text{ }\mu\text{m} \times 245\text{ }\mu\text{m}$ avec un pas latéral de $5\text{ }\mu\text{m}^*$.

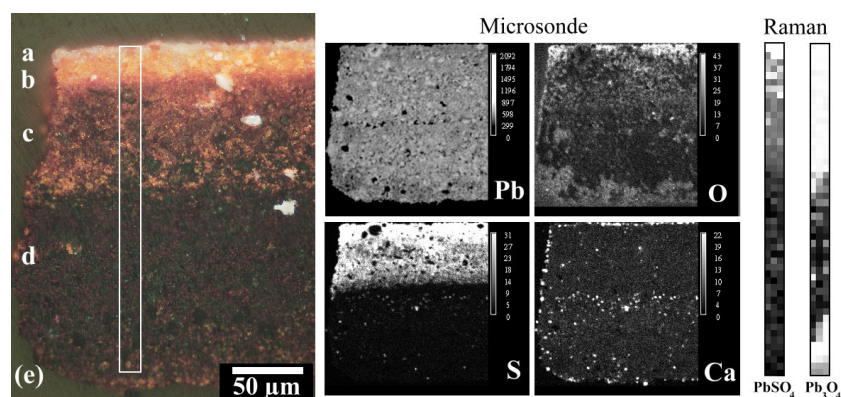


Figure IV-75: Vue en microscopie photonique de la zone de l'échantillon 13LCS014 cartographiée par microsonde électronique. Cartographies du plomb, de l'oxygène, du soufre et du calcium ($250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$). Cartographies Raman (3×49 points) de l'anglésite PbSO_4 et du minium Pb_3O_4 .

La répartition du plomb est relativement homogène dans l'ensemble de la stratigraphie. On remarque la présence de lacunes (quelques micromètres) et de grains contenant une plus grande proportion en plomb, principalement dans les couches supérieures. Les couches (a) et (b) contiennent des quantités importantes d'oxygène et de soufre. Cet élément est également présent dans la couche (c), de manière moins dense et homogène. Des lacunes en soufre, à la surface de la couche picturale, sont corrélées à une émission plus intense des photons X du plomb. Enfin, la présence de calcium se limite principalement aux bords extérieurs de la coupe ainsi qu'à une zone centrale, en rapport avec la répartition du soufre. On attribue la présence de cet élément à la diffusion du gypse, détecté en surface de la couche picturale par diffraction de rayons X, lors de la préparation de l'échantillon sous forme de section transversale.

La distribution du sulfate de plomb dans la couche picturale, telle qu'elle apparaît par cartographie Raman, coïncide avec la répartition en soufre déterminée par microsonde électronique. On observe un gradient de concentration décroissant depuis la surface de la couche picturale jusqu'à une profondeur de $100\text{ }\mu\text{m}$ environ. Le minium Pb_3O_4 semble régulièrement réparti dans cette zone, et apparaît également dans la partie inférieure de la couche picturale.

La couche superficielle apparaît en imagerie d'électrons rétrodiffusés avec une densité sensiblement moindre que les grains présents dans les couches inférieures (*figure IV-76*). Elle est constituée d'amas de grains de forme globulaire, formant un réseau continu présentant une faible porosité. La plupart des grains sont constitués d'une partie centrale et d'une enveloppe de densité sensiblement plus faible. Ces observations, corrélées aux analyses par micro-spectrométrie Raman et diffraction de rayons X, semblent indiquer que la périphérie des grains de minium présents dans les 10-20 micromètres supérieurs de la couche picturale ont été partiellement transformés en anglésite (PbSO_4).

*Les conditions d'acquisition des spectres ($\lambda=514\text{ cm}^{-1}$, $P=0,2\text{ mW}$, 300 sec. , 4 acc. , $\times 500$), imposées par la forte sensibilité de la plattnérite au faisceau Laser, n'ont pas permis d'établir de cartographie de distribution de ce composé. On suppose cependant que la coloration brune donne une bonne image de la répartition de la plattnérite au sein de la coupe transversale.

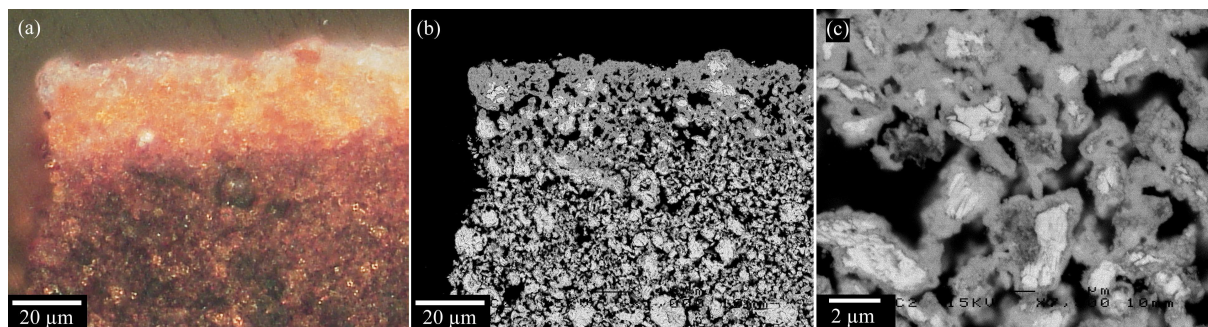


Figure IV-76: (a) Micro-photographie de l'extrémité supérieure gauche de la coupe stratigraphique de l'échantillon 13LCS014. (b) Image d'électrons rétrodiffusés de la même zone (grandissement d'origine : x1000). (c) Détail de la couche superficielle d'anglésite contenant des grains de Pb_3O_4 (grandissement d'origine x7500).

Bilan « technique LCS »

Dans les deux échantillons étudiés, une couche superficielle d'anglésite ($PbSO_4$), contenant quelques grains de minium résiduels (Pb_3O_4), s'est formée en surface de la couche picturale. En outre, une partie du minium s'est transformé en plattnérite (β - PbO_2) dans tout ou partie de l'épaisseur de la couche picturale.

Dans le cas de l'échantillon 13LCS014, prélevé en haut du mur, la plattnérite forme une couche interne d'épaisseur invariante sur l'ensemble de l'échantillon. De part et d'autre de cette couche, on observe des strates de couleur brun-rouge contenant principalement de grains de plattnérite et de minium.

La stratigraphie de l'échantillon 13LCS013 est plus complexe. L'altération en plattnérite est plus marquée en dessous de la couche superficielle d'anglésite ainsi que dans la couche inférieure. Des grains de minium sont localisés dans des zones de couleur orangée présentes au sein de la couche brune et, plus généralement, dans une strate interne de la couche picturale. Il est à noter une certaine corrélation entre les distributions du minium et du gypse au sein de la couche picturale. Cet échantillon a été prélevé en dessous de la frange capillaire issue des remontées naturelles d'eau dans le mur, telle qu'elle a été observée en 1982 (Dangas, 1982). Il est donc possible que du gypse, mobilisé par ces flux aqueux, ait joué un rôle d'inhibiteur dans le processus de transformation du minium.

IV.1.3. Discussion

IV.1.3.1. Bilan des analyses

L'étude approfondie des micro-prélèvements de peinture provenant du site du CSTB a mis en évidence plusieurs types de transformations du Minium, se traduisant par des décolorations allant du blanchiment au noircissement de la couche picturale.

Les principales phases plombifères apparues au cours de 25 années de vieillissement naturel sont le dioxyde de plomb de couleur brun-noir, la forme quadratique (β - PbO_2 , plattnérite) étant ultra-majoritaire par rapport à la forme orthorhombique (α - PbO_2 , scrutinyite), le sulfate de plomb (PbSO_4 , anglésite) et le carbonate de plomb (PbCO_3 , cérusite), tous deux de couleur blanche à l'état finement divisé. Les analyses ont également révélé la présence de gypse dans certains échantillons. Ce composé a été détecté principalement en surface de la couche picturale ou dans les interstices présents entre les grains plombifères.

En considérant l'ensemble des résultats obtenus, il ne semble pas possible de corréler de manière univoque la nature des phases d'altération avec le mode d'application du pigment lors de la réalisation de la peinture murale*, ainsi qu'avec la présence ou non de remontées capillaires provoquées (*tableau IV-2*). Ces considérations, basées sur la composition minéralogique des peintures altérées, sont en accord avec les conclusions émises à l'issue d'une étude statistique réalisée sur les peintures murales du CSTB en 1995 (Morineau *et al.*, 1995).

	F				LCF				DF				LCS	
	01	02	07	08	03	04	09	010	05	06	011	012	013	014
cote (cm)	115	180	110	0	120	40	40	45	45	130	35	45	90	195
Remontées capillaires	NON	NON	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	NON
minium Pb_3O_4		+	-	++		++	+	++	-	++	++	++	++	++
plattnérite β - PbO_2	+		++		++		++		++	++	++		+	++
scrutinyite α - PbO_2	?				-		-			?				
anglésite PbSO_4	++	-	++	++		+		++	-	++	++	+	++	++
cérusite PbCO_3	-	++	+	++		+++		+++	-		+	+		
gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		+	+	++	+	+	+	+	+		++			-

Tableau IV-2: Bilan des espèces présentes dans les échantillons prélevés sur les peintures murales du CSTB en Octobre 2003, d'après l'ensemble des analyses.

*F: vraie fresque; LCF : peinture à l'eau sur lait de chaux frais; DF : demi-fresque; LCS : peinture à l'eau sur enduit sec remouillé.

IV.1.3.2. Mécanisme de formation des phases d'altération

IV.1.3.2.a. Formation des sulfates de plomb (anglésite) et de calcium (gypse)

En milieu extérieur, la principale source d'ions sulfate est le dioxyde de soufre gazeux produit par les industries et les transports. L'émission de SO₂, en baisse régulière depuis les années 1990 (*figure IV-77a*), se traduit par des concentrations atmosphériques variables selon la période de l'année. Ainsi, les taux mesurés en île de France pendant l'année 2000 sont nettement plus importants pendant les mois froids (*figure IV-77b*). La solubilité globale du SO₂ dans l'eau, régie par les lois de Henry et de Van't Hoff*, est favorisée aux basses températures (*figure IV-77c*).

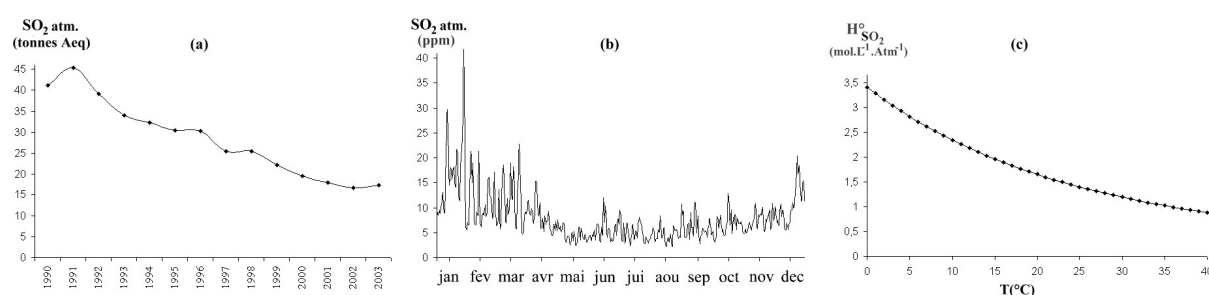
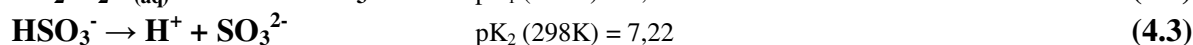
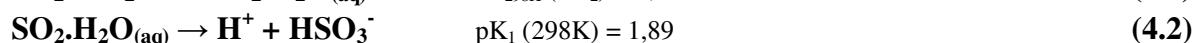
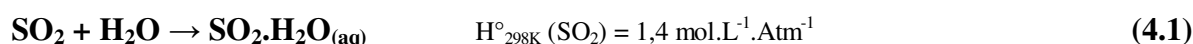


Figure IV-77: (a) Evolution de l'émission globale de dioxyde de soufre en France métropolitaine durant la période 1990-2003, en tonnes équivalent acide[†]. (b) Evolution de la concentration moyenne en SO₂ mesurée sur 23 sites en Ile de France au cours de l'année 2000[‡]. (c) Solubilité du SO₂ gazeux dans l'eau en fonction de la température calculée d'après la loi de Van't Hoff.

La réactivité des matériaux avec le dioxyde de soufre est donc fortement dépendante de l'humidité et de la température. Après solvatation dans l'eau, le dioxyde de soufre forme les ions sulfite HSO₃⁻ et bisulfite SO₃²⁻ (réactions 4.1 à 4.3).



*Loi de Henry pour un gaz dissous à l'équilibre avec sa phase vapeur : $H = a(\text{gaz})_{\text{aq}} / p_{\text{gaz}}$

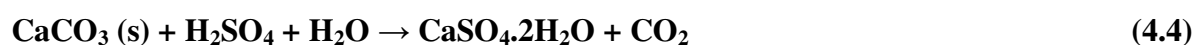
Loi de Van't Hoff : $H(T') = H(T) e^{-\Delta H \cdot (1/T' - 1/T) / R}$

H désigne la constante de Henry, **a** l'activité de l'espèce gazeuse en solution (assimilable à la concentration), **p** la pression partielle du gaz dans la phase vapeur et **ΔH** l'enthalpie de dissolution du gaz (considérée comme constante entre T et T').

[†]L'équivalent acide (Aeq) caractérise la quantité globale de substances rejetées dans l'atmosphère qui contribuent aux phénomènes d'acidification des milieux terrestre, aérien et aqueux. Cet indicateur est basé sur la mobilisation potentielle de l'ion H⁺. Le calcul est effectué en pondérant les émissions de chaque polluant par un coefficient représentant son potentiel d'acidification : SO₂ par 0,0313; NO_x par 0,0217 et NH₃ par 0,0588. Source : Citepa, comité interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique, avril 2004.

[‡]Moyenne des valeurs mesurées par les 23 stations de l'association Airparif en Ile de France, dont 8 dans Paris même.

Les ions sulfite et bisulfite sont partiellement oxydés en ions sulfate (SO_4^{2-}) au terme de mécanismes réactionnels complexes. Ceux-ci sont notamment favorisés par la présence d'oxydes métalliques ou de polluants gazeux tels que l'ozone O_3 , les oxydes d'azote NO_x ou le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Ventakaraman *et al.*, 2001). La mise en solution du dioxyde de soufre mène finalement à la formation des acides sulfureux et sulfurique. Dans le domaine du Patrimoine, ces composés sont responsables de la formation de gypse à la surface des roches calcaires ou des peintures murales (Rösch *et al.*, 1993 ; Price, 1999). Dans le cas des peintures murales du CSTB, la présence de gypse majoritairement en surface de la couche picturale suggère un mécanisme de sulfatation par dissolution de la calcite puis recristallisation dans les zones présentant des variations importantes d'hygrométrie, selon le bilan réactionnel 4.4. Selon un mécanisme réactionnel analogue, les monoxydes de plomb peuvent interagir avec l'acide sulfurique issu de la dissolution et de l'oxydation du dioxyde de soufre (bilan 4.5) :



IV.1.3.2.b. Formation du carbonate de plomb (Cérusite)

Par analogie avec le mécanisme de sulfatation du calcium et du plomb divalents, on peut décrire les processus de carbonatation menant à la formation de calcite (CaCO_3) et de cérusite (PbCO_3). Les ions carbonates sont issus de la dissolution du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère, dont la concentration globale est en augmentation sensible depuis plusieurs décennies (*figure IV-78a*). A l'instar du dioxyde de soufre, le CO_2 est plus soluble aux basses températures (*figure IV-78b*). En solution, le dioxyde de carbone forme l'acide carbonique H_2CO_3 partiellement dissocié en ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et carbonates CO_3^{2-} (réactions 4.6 à 4.8), dont les proportions respectives dépendent directement du pH (*figure IV-78c*).

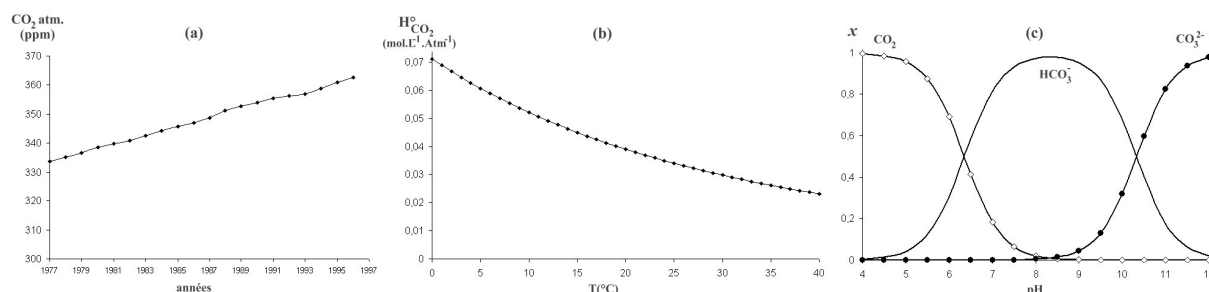
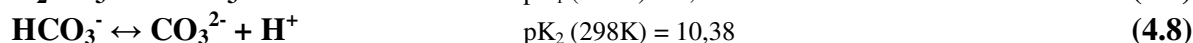
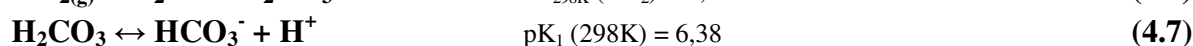
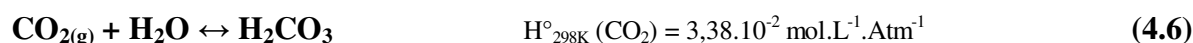


Figure IV-78: (a) Evolution de la concentration globale en dioxyde de carbone dans l'atmosphère entre 1977 et 1997 (Source : Université d'East Anglia, Etats-Unis, 1999). (b) Solubilité totale du dioxyde de carbone dans l'eau (constante de Henry) en fonction de la température, calculée d'après la loi de Van't Hoff. (c) Proportions relatives des différentes espèces en solution en fonction du pH à 298K.

Pour rappel, dans les œuvres peintes *a fresco*, l'interaction des ions carbonates avec les enduits frais saturés en eau, aboutit à la formation de cristaux de calcite et la solidification de la couche picturale* (bilan réactionnel 4.9) :



La carbonatation de la chaux, qui agit comme tampon, s'accompagne d'une baisse de l'alcalinité (et du pH) du milieu. Après carbonatation totale, et en période de forte humidité, les ions (hydrogène)carbonates sont présents en concentration supérieure. En effet, la concentration totale des espèces dissoutes $\text{Ct} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ est approximativement de 10^{-5} M dans une eau en équilibre avec l'atmosphère, 10^{-3} M en présence de calcite en excès (Marcos, 2001). Dans ces conditions, il est possible d'envisager la carbonatation du plomb divalent présent dans le pigment, selon les bilans réactionnels 4.10 à 4.13 :



A l'échelle micrométrique, le processus de carbonatation serait donc favorisé par la proximité de cristaux de calcite, maintenant localement une plus grande concentration en carbone dissous. Ceci pourrait expliquer l'absence de cérusite dans les échantillons provenant des peintures expérimentales réalisées sur enduit sec remouillé[†], et les concentrations importantes en cérusite observées dans certains échantillons (11LCF02 et 13LCF010 notamment) dans les zones inférieures de la couche picturale en contact avec l'enduit calcique.

Aspects structuraux

Deux catégories de grains altérés ont été observées au MEB en présence d'une phase secondaire divalente (anglésite/cérusite). Un premier type correspond aux grains de minium dont les dimensions sont notablement plus importantes que la granulométrie moyenne du pigment primaire. On a observé, dans la plupart des échantillons comportant une couche d'altération incolore, des grains en forme de « sphérule » creuse, comportant de nombreuses fractures (*figure IV-79a*). Dans certains échantillons, des grains de Pb_3O_4 sont inclus dans la couche superficielle d'altération composée d'anglésite et/ou de cérusite. On observe dans ce cas l'altération de la périphérie de grains de petite taille (*figure IV-79b*).

* La carbonatation d'un gramme de chaux « consomme » le CO_2 présent dans environ 820 litres d'air.

† Dans les techniques sur enduit sec, il est possible que la quantité finale de calcite dans la couche picturale soit faible, la mobilité du calcium étant limitée par la carbonatation préalable de la chaux.

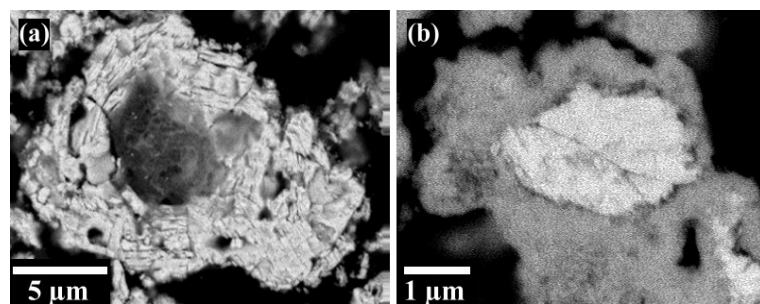


Figure IV-79: Vues en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) de grains de minium partiellement altérés correspondant à deux structures caractéristiques. Echantillons 13FO8 (a) et 14LCS014 (b).

Ces dissemblances dans les formes d'altération pourraient être liées à la structure d'origine des grains de Minium, qui dépend des conditions de synthèse et de la granulométrie du pigment. Pour rappel, les procédés traditionnels de synthèse du Minium sont basés sur la décomposition thermique de l'hydrocérusite. Les différentes étapes réactionnelles (déshydratation, décarbonatations, pertes ou gains d'oxygène) conduisent à la formation successive de différentes phases minérales*.

On peut déduire de ce mécanisme réactionnel la structure que prend successivement un grain aux températures correspondant aux différentes transformations (figure IV-80). Au cours d'une première étape ($533\text{K} < T < 643\text{K}$), la périphérie du grain d'hydrocérusite est transformée en oxy-carbonates intermédiaires, puis en litharge (Ciomartan *et al.*, 1996). L'augmentation de la température ($T > 643\text{K}$), complétant les réactions précédentes, s'accompagne de la transformation de la litharge $\alpha\text{-PbO}$ en minium Pb_3O_4 via un processus oxydatif de diffusion de l'oxygène dans le réseau cristallin. Enfin, la cuisson à une température excessive ($T > 785\text{K}$) entraîne l'apparition de massicot $\beta\text{-PbO}$.

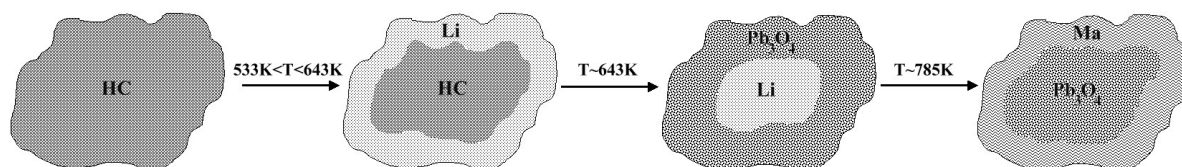


Figure IV-80: Représentation schématique du processus hypothétique de transformation d'un grain d'hydrocérusite au cours de la synthèse du Minium. Phases cristallines: hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (HC), litharge $\alpha\text{-PbO}$ (Li), minium Pb_3O_4 et massicot $\beta\text{-PbO}$ (Ma).

Selon le mode de fabrication (température finale, temps de cuisson, renouvellement de l'air, brassage) et la taille initiale du grain, les grains de Minium peuvent prendre différentes structures et compositions correspondant aux états intermédiaires décrits précédemment. Rappelons en effet que dans les procédés traditionnels de synthèse du Minium, le traitement thermique est interrompu lorsque la couleur du pigment est jugée satisfaisante, sans que soient pris en considération des critères objectifs tels que la composition chimique, la cristallinité ou la granulométrie.

* Sur les procédés traditionnels de fabrication du Minium, voir la partie I.2.

Un procédé à basse température, une granulométrie importante ou l'absence de brassage limiteront les échanges d'oxygène. Le grain sera composé de litharge, au centre, et de Pb_3O_4 en périphérie. Un temps de cuisson plus long ou une granulométrie inférieure favoriseront l'apparition de grains proches de la stoechiométrie idéale Pb_3O_4 .

Enfin, une température de cuisson excessive ($T > 785\text{K}$) combinée à une faible granulométrie pourraient mener à l'apparition, en périphérie, de la phase stable à haute température du monoxyde de plomb (massicot).

Remarque: Selon les conditions de préparation du Minium, il est possible que soient formés des grains polyphasés présentant des structures intermédiaires. Ainsi, une cuisson rapide à haute température pourrait se traduire par la coexistence de litharge, de minium et de massicot au sein d'un grain, en particulier si celui-ci est de dimensions importantes.

Le schéma suivant (figure IV-81) illustre un mécanisme possible d'altération de grains de Minium en présence d'acide sulfurique dilué, ainsi que la structure correspondante de la couche picturale telle qu'elle a été observée au MEB dans l'échantillon 11DF06. Le cas représenté correspond au cas d'un Minium synthétisé à température excessive, caractérisé par des grains composés au centre de Pb_3O_4 et en périphérie de massicot $\beta\text{-PbO}$. Dans des conditions de forte humidité (remontées capillaires, condensation), les grains de Minium sont recouverts par un film aqueux (figure IV-81a). La présence d'acide sulfurique, due à la dissolution oxydante du SO_2 atmosphérique, entraîne la transformation du massicot en anglésite PbSO_4 (figure IV-81b). Selon un tel mécanisme, les grains de petites dimensions, très majoritairement composés de massicot, sont totalement transformés en anglésite, tandis que le cœur des grains de plus grandes dimensions (Pb_3O_4) est conservé (figure IV-81c). Outre dans l'échantillon 11DF06, ce type de structure a été observé dans la plupart des échantillons contenant de l'anglésite.

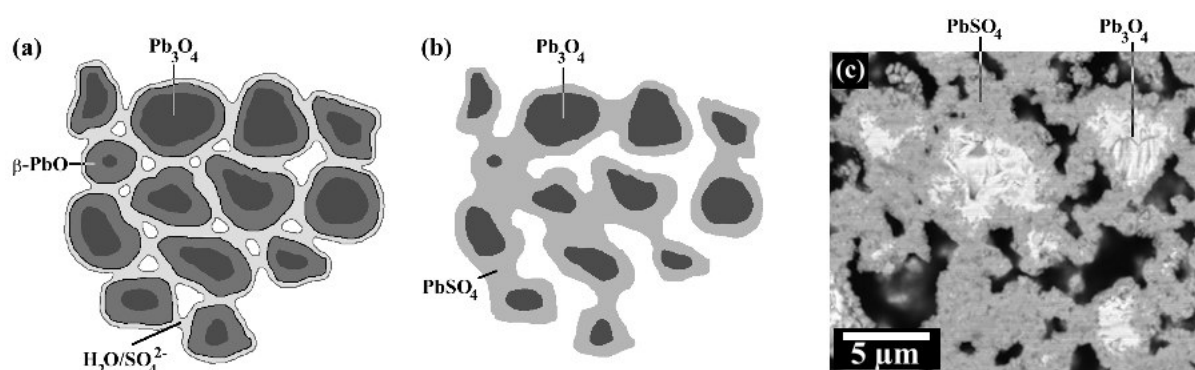


Figure IV-81: Représentation schématique de l'altération de grains de Minium en milieu humide sulfaté. (a) Mouillage des grains de pigment synthétisés à température excessive par une solution diluée d'acide sulfurique. (b) Structure des grains après sulfatation du massicot présent en périphérie. (c) Image d'électrons rétrodiffusés (échantillon 11DF06, couche supérieure).

Dans le cas de grains de très grandes dimensions ($>10\text{ }\mu\text{m}$), contenant au centre de la litharge résiduelle, l'altération en présence d'acide carbonique (ou sulfurique) pourrait se manifester par l'apparition de fissures et d'un vide central, ainsi que la formation de cérusite (ou d'anglésite) sur le pourtour du minium restant (figure IV-82).

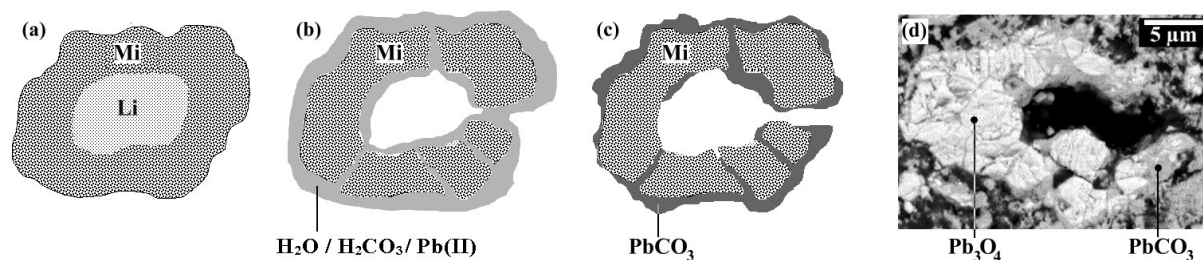


Figure IV-82: Représentation schématique de l'altération d'un grain de Minium de grandes dimensions, composé au centre de litharge (Li) et en périphérie de minium Pb_3O_4 (Mi). (a) Structure initiale du grain. (b) Structure du grain après dissolution de la litharge. (c) Structure finale après re-précipitation de Pb(II) sous forme de cérusite $PbCO_3$. (d) Vue au MEB (électrons rétrodiffusés) d'un grain de minium altéré entouré de cérusite (échantillon 11LCF04).

IV.1.3.2.c. Composés du plomb tétravalent (plattnérite, scrutinyte)

L'apparition de plattnérite au cours du vieillissement naturel a été mise en évidence dans l'ensemble des échantillons de couleur sombre, allant du noir intense au gris en fonction de la présence ou non de phases incolores en surface de la couche picturale altérée. Dans d'autres cas, la plattnérite est apparue en profondeur de la couche picturale, sans modifier fondamentalement l'aspect extérieur de la peinture (figure IV-83) :

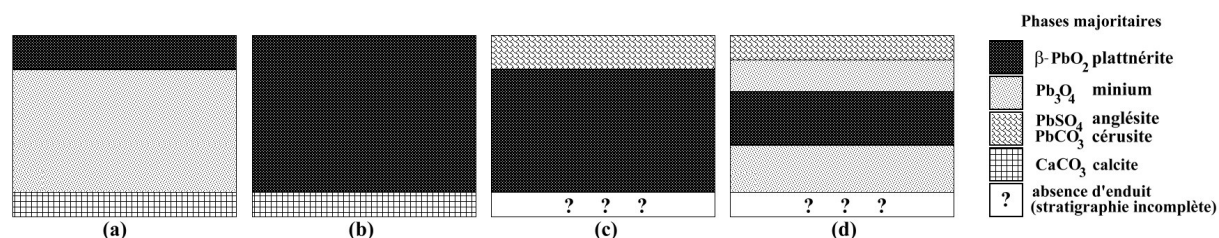


Figure IV-83: Représentation schématique des différentes stratigraphies caractéristiques observées dans les échantillons contenant de la plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$. (a) 13LCF09, 13DF011; (b) 11LCF03, 11DF05; (c) 11F01, 11F07; (d) 11DF06, 13LCS013, 13LCS014.

La formation de PbO_2 dans l'épaisseur de la couche picturale semble contredire l'hypothèse selon laquelle la lumière pourrait jouer un rôle déterminant dans le noircissement du Minium. Dans les échantillons 11DF06 et 13LCS014, en particulier, la couche de plattnérite est recouverte par une ou plusieurs strates relativement épaisses (jusqu'à 50 μm), contenant parfois une grande quantité de matière non altérée. Rappelons par ailleurs que le vieillissement des peintures murales expérimentales s'est produit, depuis 1977, sous un abri excluant l'exposition directe de la couche picturale au rayonnement solaire. Enfin, Faivre *et al.* (1963) affirment que « le dioxyde de plomb se décompose lentement à la lumière ».

Deux mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer l'apparition de plattnérite au cours du vieillissement.

Disproportionnation de Pb_3O_4

La transformation du minium en plattnérite par un processus de disproportionnation en milieu acide a été évoquée dans la troisième partie de ce mémoire. Elle consiste en l'extraction du plomb divalent présent dans l'orthoplombate Pb_3O_4 et la réorganisation des ions tétravalents menant à la cristallisation de β - PbO_2 . Comme nous l'avons indiqué précédemment, ce type de transformation s'accompagne d'une baisse significative du volume élémentaire moyen occupé par la phase plombifère à nombre d'ions Pb(IV) constant. Si on considère la composition correspondant à la stœchiométrie idéale PbO_2 , la perte de volume théorique est de 67% environ. Cependant, si on prend en considération la sous-stœchiométrie de PbO_2 , cette valeur théorique est ramenée à 60% environ pour un oxyde lacunaire de formule globale $PbO_{1,8}$.

Cette hypothèse pourrait être corroborée par certaines observations au MEB de la stratigraphie des échantillons comportant des strates distinctes composées principalement de Pb_3O_4 et β - PbO_2 respectivement. On constate par exemple dans l'échantillon 13LCF09 que la densité en composés plombifères est supérieure dans la couche brune par rapport à la couche sous-jacente orangée (*figure IV-84*).

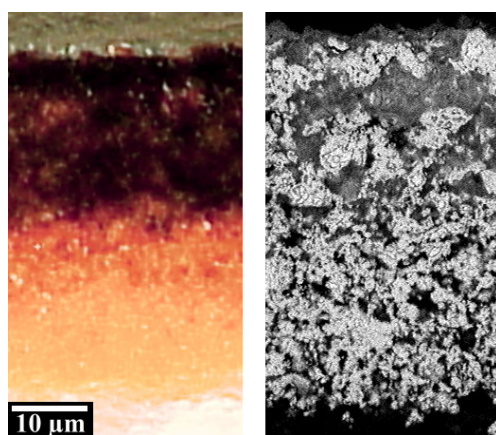


Figure IV-84: Vues en microscopies photonique et électronique (électrons rétrodiffusés) de la stratigraphie de l'échantillon 13LCF09.

Selon cette hypothèse, les phases minérales porteuses d'atomes de plomb divalent sont progressivement dissoutes dans la phase aqueuse avant de re-précipiter sous une nouvelle forme cristalline dont la nature dépend des espèces anioniques présentes en solution (carbonates, sulfates).

Dans les échantillons noircis, la plattnérite est principalement associée à l'anglésite $PbSO_4$ et parfois à la cérusite $PbCO_3$. On pourrait donc inférer que ces phases secondaires sont produites par la décomposition du Minium par les acides sulfurique et carbonique, issus de la dissolution du SO_2 et du CO_2 atmosphériques. Si l'absorption de CO_2 dans l'épaisseur de la couche picturale et des enduits sous-jacents est indiscutable, les cartographies élémentaires par microsonde électronique ont révélé une pénétration du soufre relativement faible dans la plupart des échantillons. Dans un cas extrême, correspondant à l'échantillon 13LCS014 prélevé au sommet du mur, celle-ci est d'environ 100 micromètres.

La structure de certains grains observés dans la couche d'altération brune, constitués d'agglomérats de cristaux de plattnérite, est en accord avec le modèle d'altération présenté précédemment. Les observations au MEB (*figure IV-85*) ont permis de distinguer des morphologies évoquant le fantôme d'un grain de Minium tel que nous l'avons représenté *figure IV-82a*. Selon ce modèle, la formation de plattnérite par disproportionnation de Pb_3O_4 est précédée par la dissolution complète des monoxydes de plomb résiduels (litharge, massicot) et nécessite vraisemblablement une concentration en acide supérieure[‡].

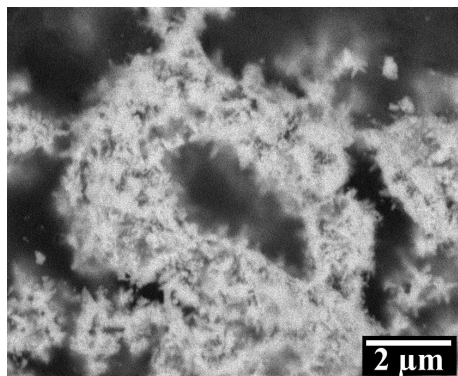


Figure IV-85: Vue au MEB d'un grain constitué de cristaux de plattnérite présentant la morphologie du fantôme d'un grain de Minium (échantillon 11F01, électrons rétrodiffusés, x9000).

Un dernier élément pourrait étayer l'hypothèse proposée de la transformation du minium en plattnérite par un mécanisme de disproportionnation. Dans la stratigraphie de l'échantillon 13LCS013, des zones constituées de minium (Pb_3O_4) et de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ont été observées au sein de la couche d'altération brune composée majoritairement de plattnérite (*voir figure IV-71*). Ces hétérogénéités pourraient être attribuées à une compétition entre la disproportionnation de Pb_3O_4 par l'acide sulfurique et la sulfatation de grains de calcite présents dans la couche picturale.

Oxydation du plomb divalent

Selon Brill *et al.* (1993), la transformation de Pb_3O_4 en PbO_2 serait thermodynamiquement favorable, notamment à basse température*. Néanmoins, la synthèse de plattnérite par voie chimique nécessite la présence d'un oxydant fort. Selon Faivre *et al.* (1963), les procédés industriels utilisent le fluor, le chlore, le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. On obtient également la plattnérite par oxydation de composés du plomb divalent en suspension dans une lessive de soude traversée par un courant d'oxygène.

La variété orthorhombique du dioxyde de plomb $\alpha\text{-PbO}_2$, équivalente à la scrutinyite minérale[†], ou à l'"oxyde puce" dans le domaine industriel, serait la forme stable en milieu basique (Rocca, 1999). On la prépare en effet par synthèse électrochimique en solution alcaline (Fitas *et al.*, 2000).

* $\Delta G(0^\circ\text{C}) = -44,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G(35^\circ\text{C}) = -37,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

† La première occurrence du composé minéral date de 1981 (Taggart *et al.*, 1988). Le spécimen, de couleur brun-rouge, a été découvert dans un gisement plombifère du Nouveau Mexique (EUA), en association avec la plattnérite et la murdochite $[\text{Pb}_{0,9}\text{Cu}_{6,1}\text{O}_{7,5}(\text{Cl},\text{Br})_{1,8}]$ dans une matrice de quartz et de fluorite.

‡ Le test de vieillissement artificiel du Minium en présence d'acide sulfurique (test T4) a montré la dissolution préalable des monoxydes α - et β - PbO présents dans le pigment, suivie de la disproportionnation de Pb_3O_4 (*voir III.1.2.4*).

La structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ découle de celle de la plattnérite, de structure rutile, par un déplacement alternatif des ions Pb(IV) de part et d'autre des chaînes d'octaèdres $[\text{PbO}_6]$ dans la direction de l'axe cristallographique $\langle \vec{a} \rangle$.

La formation des deux variétés du dioxyde de plomb par oxydation de Pb_3O_4 paraît peu plausible dans le contexte de la peinture murale, l'apport éventuel d'espèces oxydantes se limitant, éventuellement, à l'ozone atmosphérique.

IV.1.3.3. Origines possibles des hétérogénéités

Les différentes altérations se caractérisent par une forte hétérogénéité à différentes échelles, depuis l'échelle micrométrique (structure des grains et de la couche picturale altérée) à l'échelle macroscopique (contrastes chromatiques locaux). Différentes hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer l'apparition de ces contrastes.

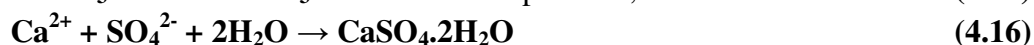
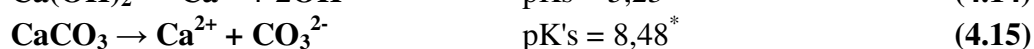
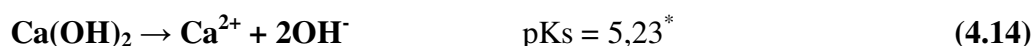
Hétérogénéité de l'enduit et de la couche picturale (épaisseur, densité, composition)

La présence de reliefs à la surface de la couche picturale, principalement dus aux coups de pinceau et aux craquelures apparues au cours du vieillissement, peuvent influencer sur la dynamique et la cinétique des échanges avec le milieu extérieur. Dans les zones proéminentes, les flux d'air favorisent la baisse de l'hygrométrie locale par évaporation et la cristallisation des sels tels que le gypse. La présence de fissures est révélée dans certaines zones par l'absence de gypse et une transformation préférentielle du Minium en plattnérite (*figure IV-86a*). Le taux local d'humidité est également influencé par la porosité et l'épaisseur de la couche picturale et des enduits calciques sous-jacents.

Lessivage des produits d'altération

D'après les observations visuelles à grande échelle des peintures expérimentales, le gypse est présent sous forme de coulures dont la topographie est liée aux reliefs de la couche picturale sous-jacente. Cette distribution, extrêmement hétérogène, met en évidence la présence de flux aqueux au cours du vieillissement.

Ces flux permettent la mobilisation du calcium présent dans les cristaux de portlandite Ca(OH)_2 (réaction 4.14) ou de calcite CaCO_3 (réaction 4.15), puis la recristallisation sous forme de gypse (réaction 4.16). Cette mobilité, accentuée par l'acidité du milieu, pourrait justifier l'absence de calcite dans la couche picturale des échantillons révélée par les observations au MEB et les analyses (DRX, Raman, microsonde).



* Valeurs standard à 25°C et pH 7.

De même, il est possible d'envisager le lessivage du sulfate de plomb formé en surface de la couche picturale pendant les périodes de forte humidité. Cette hypothèse est corroborée par les observations des peintures expérimentales à proximité du lieu de prélèvement des échantillons dont la couche superficielle incolore est majoritairement composée d'anglésite (*figure IV-86b*).

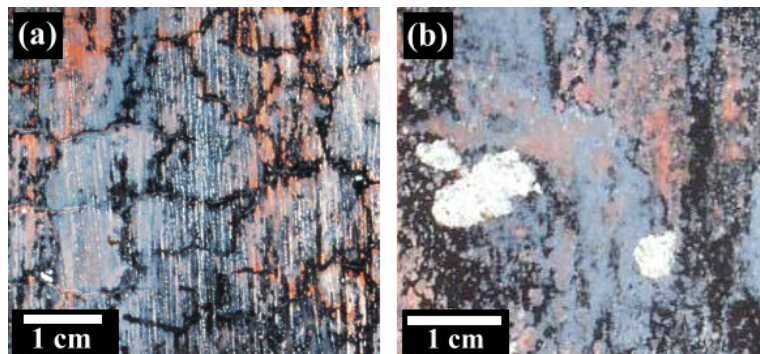


Figure IV-86: (a) Effet des craquelures sur la distribution du gypse en surface de la couche picturale (mur 1.1, technique LCF). (b) Hétérogénéité de la couche superficielle d'anglésite à proximité du lieu de prélèvement de l'échantillon 13F07.

Remarque sur la composition initiale du Minium

Les peintures murales expérimentales ont été réalisées en 1977 afin d'évaluer la résistance physique des matériaux en fonction de la technique picturale et de différents traitements de consolidation, sans prendre en considération les aspects chimiques des altérations. Ne disposant pas d'échantillons de Minium employé à cette occasion, ni de référence du fabricant, nous n'avons pas pu déterminer la composition originelle du pigment, et en particulier, la proportion de monoxydes de plomb résiduels (litharge, massicot).

L'ensemble des analyses effectuées sur les prélèvements, notamment par diffraction de rayons X et par micro-spectrométrie Raman, a mis en évidence l'absence de monoxyde dans la couche picturale y compris dans les zones inférieures de couleur rouge-orangée. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cet état de fait.

- Le Minium employé était initialement composé de Pb_3O_4 et d'une certaine proportion de monoxydes résiduels, mais ceux-ci ont subi les transformations évoquées précédemment (carbonatation, sulfatation) menant à la formation des phases secondaires du plomb divalent (cérusite, anglésite).

- Un traitement à l'acide a été employé par le fabricant afin de purifier le Minium par dissolution des monoxydes résiduels. Selon cette hypothèse, le pigment originel était donc très majoritairement composé de cristaux de minium Pb_3O_4 . On peut dans ce cas s'interroger sur les conséquences d'un tel traitement sur les caractéristiques micro-structurales des cristaux. En particulier, il est possible d'envisager l'apparition dans le réseau de défauts cristallins, voire de domaines désordonnés plus ou moins étendus contenant de fortes proportions de plomb tétravalent[†]. Au delà de la possible fragilisation de l'édifice cristallin, l'apparition de telles zones suroxydées (par rapport à la stœchiométrie idéale Pb_3O_4) pourraient favoriser la croissance du dioxyde de plomb (plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$) par un effet d'"ensemencement". Un effet similaire a été mis en évidence récemment dans le processus de synthèse de la plattnérite dans l'électrode positive des batteries acides au plomb (Wang *et al.*, 2003).

*Le sulfate de plomb pur est légèrement soluble ($\text{pKs}=7,7$) mais la solubilité est limitée, par effet d'ion commun, en présence de gypse.

[†]Sur les effets des acides sur le minium Pb_3O_4 , voir les résultats des tests T3 et T4 dans la Partie III.

Quid des microorganismes ?

Certaines observations de la surface des prélèvements de matière picturale en microscopie électronique à balayage ont mis en évidence la présence de différents types de micro-organismes dont la nature exacte n'a pu être déterminée. Ainsi, du pollen, des bactéries et des champignons microscopiques ont été observés (localement et en petit nombre) en surface de l'échantillon 21LCF (*figure IV-87*). La présence de ces divers micro-organismes sur les peintures murales du CSTB n'est pas surprenante, celles-ci ayant été réalisées et conservées dans un milieu ouvert. Etant donnée leur faible nombre, il est cependant vraisemblable que ces micro-organismes n'ont pas joué de rôle dans le processus de transformation du minium.

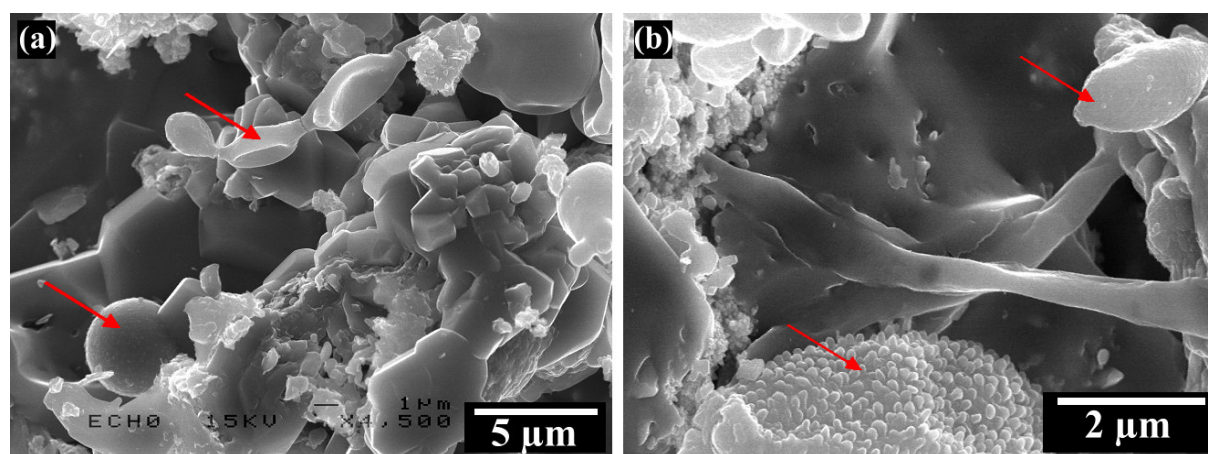


Figure IV-87: Vues au microscope électronique à balayage (électrons secondaires) de micro-organismes présents à la surface de l'échantillon 21LCF. (a) x4500. (b) x8000.

IV.2. Mekhnès

L'approche méthodologique mise en œuvre dans le cadre de l'étude des décolorations du Minium en peinture murale (Partie IV.1) a été appliquée à la caractérisation d'échantillons de peinture provenant d'un site Patrimonial marocain*. La présence d'un liant organique, pressentie d'après les premières observations de la couche picturale, devait permettre un rapprochement avec les essais de vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes en détrempe (Partie III.2.2).

A l'occasion de l'évaluation de l'état de dégradation du Patrimoine bâti de la ville, des prélèvements de matière picturale ont été effectués sur les décors de piliers en bois d'un édifice du XVII^{ème} siècle, le *Pavillon de la favorite arabe de Moulay Ismail* (figure IV-88). Les surfaces peintes en rouge présentent un aspect terni associé à la présence d'une couche superficielle d'altération de couleur brun clair. Les analyses des échantillons par spectrométrie de rayons X ont montré la présence ultra majoritaire de plomb, ce qui confirmait l'hypothèse de la présence de Minium.



Figure IV-88: Lieu de prélèvement des échantillons sur un des piliers du Pavillon de la favorite arabe de Moulay Ismail.

IV.2.1. Etude des prélèvements

Les fragments de matière picturale présentent une bonne cohésion. Des observations à la loupe binoculaire sur platine chauffante (échantillon M1) ont montré la présence d'un liant organique. La fusion puis la calcination à basse température du liant, entraînant le noircissement de la couche picturale (figure IV-89), indique qu'il s'agit probablement d'une cire animale (Silva *et al.*, 2000).

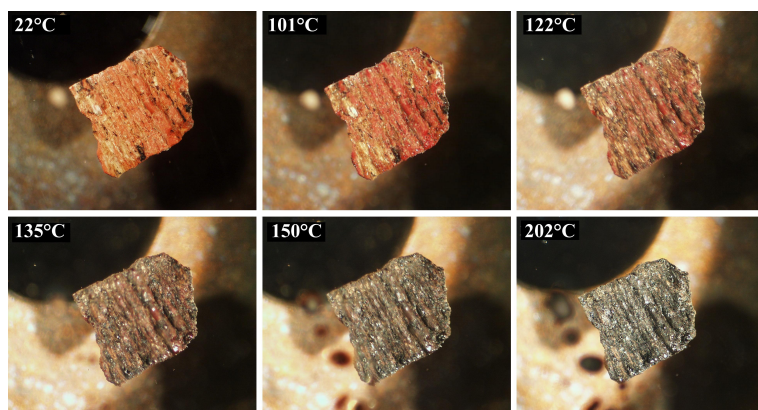


Figure IV-89: Vues à la loupe binoculaire de la surface extérieure de l'échantillon M1 à différents instants de la montée en température.

*Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une mission faisant suite à la mise en place d'un projet de recherche commun au Maroc et au CNRS, intitulé « Préservation et protection du Patrimoine architectural de Meknès : Caractérisation de l'altération des matériaux en vue de l'élaboration d'une méthodologie de restauration » (convention CNCPRST- Maroc / CNRS – France n° SDU 08/03).

Un fragment analogue, référencé M2, a été analysé par diffraction de rayons X, micro-spectrométrie Raman puis étudié en microscopie électronique à balayage. La surface extérieure présente une couleur brun clair et un aspect brillant en réflexion spéculaire (*figure IV-90a*). L'analyse de la surface de l'échantillon M2 par diffraction de rayons X (*figure IV-90b*) montre la présence majoritaire de sulfate de plomb (anglésite PbSO_4).

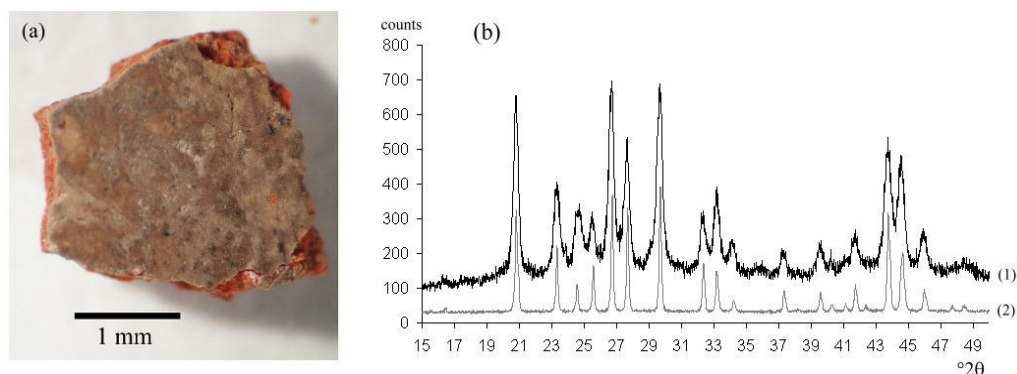


Figure IV-90: (a) Vue à la loupe binoculaire de la surface extérieure de l'échantillon M2 (grandissement d'origine : $\times 25$). (b) Diffractogramme obtenu en surface de l'échantillon (1), comparé au diffractogramme de référence de l'anglésite (2).

Les observations à faible grossissement de la coupe transversale révèlent une structure en strates apparemment liée à l'application successive de plusieurs couches de peinture séparées par des zones translucides (*figure IV-91a*). Chaque strate est composée de grains de couleur rouge-orangée et de grains de couleur blanche. On note également la présence de grains de couleur rouge sombre en faible proportion (*figure IV-91b*). En surface, la couche colorée est recouverte par une couche de couleur blanche, continue, d'une épaisseur moyenne de 20 à 40 micromètres.

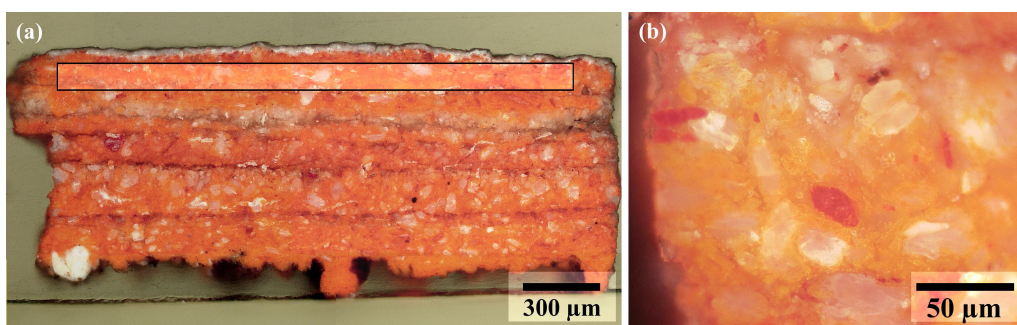


Figure IV-91: Vue en microscopie photonique de la coupe transversale de l'échantillon M2. (a) Vue d'ensemble de la stratigraphie ($\times 50$). Le cadre indique la zone approximative analysée par diffraction de rayons X en mode focalisé. (b) Détail ($\times 200$).

L'analyse par diffraction de rayons X focalisés d'une des couches colorées, à proximité de la surface de l'échantillon, révèle la présence de Pb_3O_4 et d'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (*figure IV-92*).

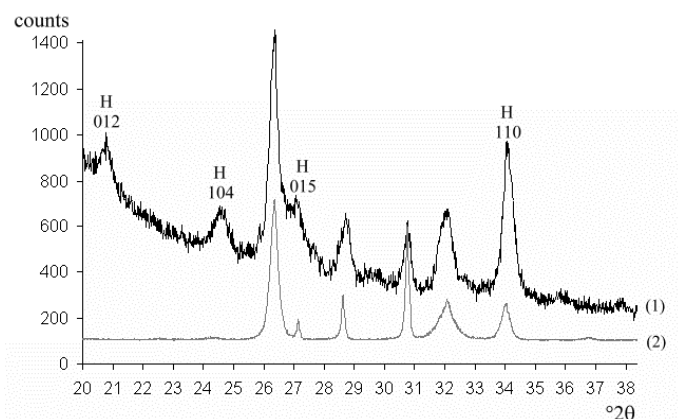


Figure IV-92: Diffractogramme d'une couche colorée obtenu en mode focalisé (1), comparé au diffractogramme de référence du minium Pb_3O_4 (2) ; $H(hkl)$: pics de l'hydrocérusite.

Les cartographies élémentaires de la coupe transversale par microsonde électronique confirment que l'anglésite $PbSO_4$ est présente dans la couche superficielle incolore (figure IV-93). Le soufre est également présent dans l'épaisseur de la couche picturale en association avec l'oxygène ou d'autres éléments indéterminés. On note par ailleurs la présence locale de calcium associé à l'oxygène.

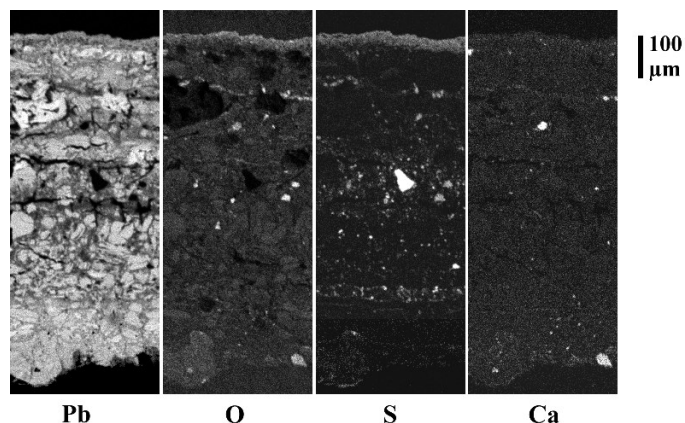


Figure IV-93: Cartographies élémentaires (plomb, soufre, calcium et oxygène) obtenues par microsonde électronique dans la section transversale de l'échantillon M2 ($350\mu m \times 900\mu m$). Pas latéral: $1\mu m$.

Les analyses ponctuelles par micro-spectrométrie Raman ont mis en évidence différentes phases caractéristiques. Les spectres obtenus dans la couche superficielle, perturbés par une fluorescence intense, présentent le pic principal de l'anglésite $PbSO_4$ (figure IV-94a). Les analyses de certains grains de couleur rouge sombre montrent qu'il s'agit de cinabre HgS (figure IV-94b).

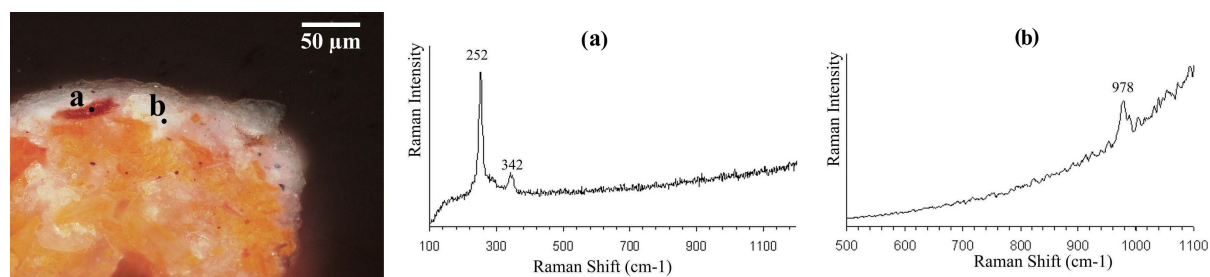


Figure IV-94: Vue en microscopie photonique de la partie supérieure de la coupe M2, et zones analysées en micro-spectrométrie Raman. (a) Spectre de l'un des grains de couleur rouge sombre, présentant les pics caractéristiques du cinabre (HgS). (b) Spectre Raman obtenu dans la couche superficielle, montrant la présence d'anglésite $PbSO_4$. $\lambda=514\text{ nm}$, $P=0,2\text{ mW}$, 10 sec. , 4 acc. , $\times 500$.

D'autres grains de couleur rouge sombre sont composés de massicot β -PbO, majoritaire, et de faibles quantités de Pb_3O_4 (figure IV-95). Aux grains de couleur blanche, atteignant parfois plusieurs dizaines de micromètres, correspond le spectre d'un carbonate de plomb. Il s'agit vraisemblablement de l'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, étant donnée la présence d'un dédoublement de pic ($1050/1054 \text{ cm}^{-1}$) caractéristique de ce composé et absent du spectre de référence de PbCO_3 (Smith *et al.* 2002). Les zones de couleur jaune-orangé, majoritaires sur l'ensemble de la stratigraphie, sont composées de minium Pb_3O_4 et de litharge α -PbO, cette dernière étant présente en faible proportion.

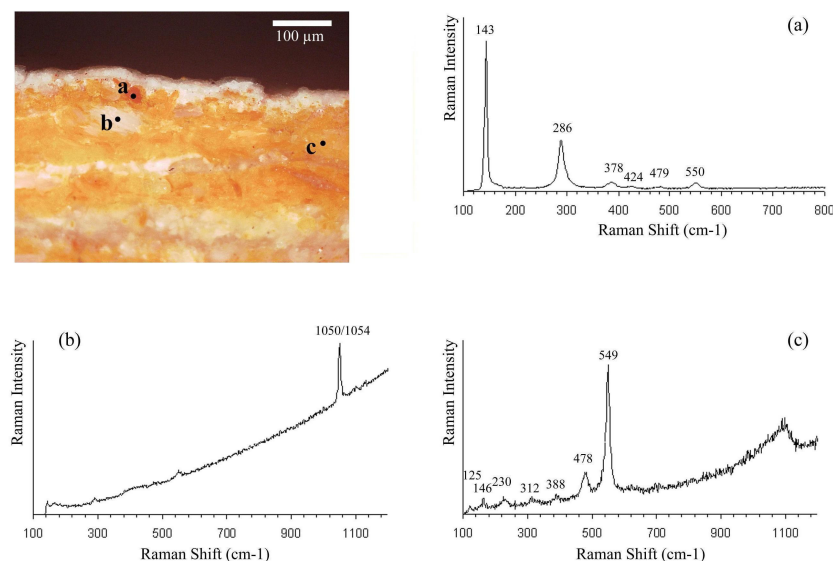


Figure IV-95: Spectres de diffusion Raman de certains zones caractéristiques de la coupe transversale M2. (a) Grain orange, composé de massicot β -PbO et de minium Pb_3O_4 . (b) Grain incolore d'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (c) Grain de couleur jaune-orangé, composé de minium Pb_3O_4 et de litharge α -PbO. $\lambda=514 \text{ nm}$, $P= 0,2\text{mW}$, 10 sec., 4 acc., x500.

D'après les observations en microscopie électronique à balayage, les grains plombifères sont inclus dans une matrice homogène présentant de nombreuses fractures. Etant donnée la faible densité de ce matériau, il s'agit vraisemblablement du liant organique dont la présence a été mise en évidence par l'observation de l'échantillon M1 sur platine chauffante. Les grains de blanc de plomb se distinguent des grains colorés par leur brillance moins intense en électrons rétrodiffusés et une morphologie caractéristique en feuillets (figure IV-96). Certains sont bordés de grains de petite taille, de couleur orangé, et caractérisés par un rendement d'électrons rétrodiffusés plus élevé.

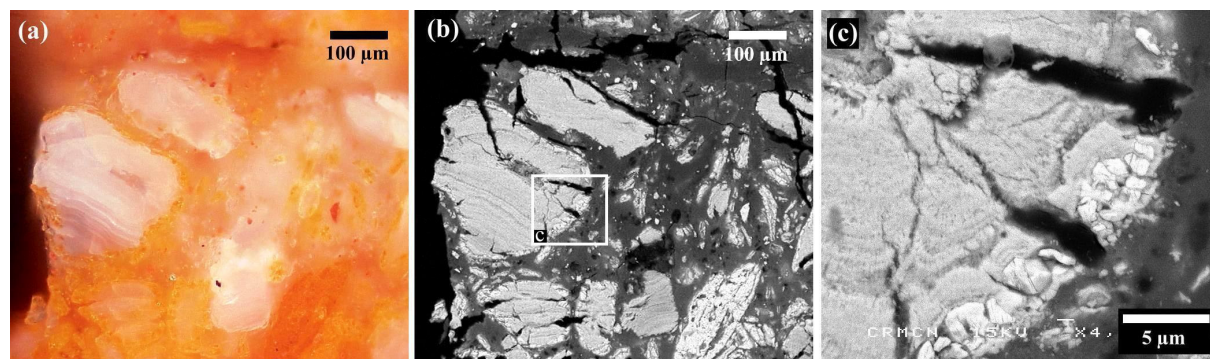


Figure IV-96: (a) Vue en microscopie photonique de grains d'hydrocérusite dans la coupe M2 (grandissement d'origine x500). (b) Vue au MEB de la même zone. (électrons rétrodiffusés, grandissement d'origine x450). (c) Détail de la périphérie du grain d'hydrocérusite (x4000).

Ces observations révèlent que le Minium utilisé comme pigment a probablement été fabriqué par cuisson de blanc de plomb. Les grains de taille importante n'ont subi que partiellement les transformations menant à la formation de Pb_3O_4 . Ceci se traduit par la présence de grains bicolores (blanc et orangé), formés de deux phases de densités atomiques distinctes (figure IV-97).

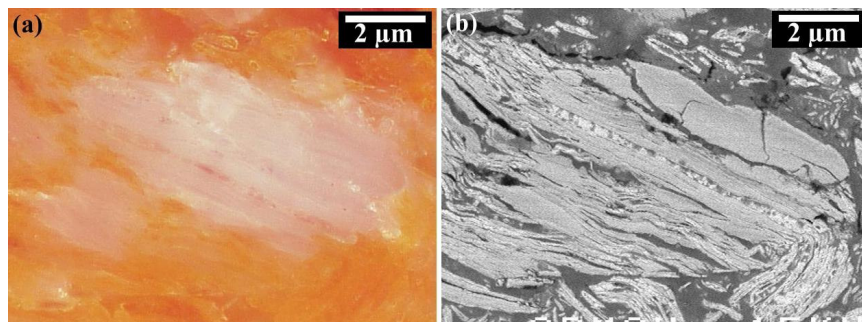


Figure IV-97: Vue au microscope photonique (a) et au MEB (b) d'un grain d'hydrocérusite partiellement transformé en minium. Grandissements d'origine : x500 et x450 respectivement.

La couche d'altération superficielle d'anglésite se caractérise par une structure poreuse et lamellaire, qui pourrait révéler un phénomène de concrétion par dissolutions et recristallisations successives (figure IV-98a). En effet cette structure est analogue à la morphologie des couches de corrosion du plomb formées en milieu carbonaté (Rocca, 1999).

Les grains de pigment présents dans la couche sous-jacente présentent deux types de structures. Les grains de plus grandes dimensions (10-20 µm) se composent d'une partie centrale incluse dans une zone périphérique présentant une densité atomique moyenne supérieure (figure IV-98b). Les grains de dimensions inférieures (1-5 µm) présentent une structure inverse, la phase la plus dense étant enveloppée d'une phase plombifère plus légère (figure IV-98c).

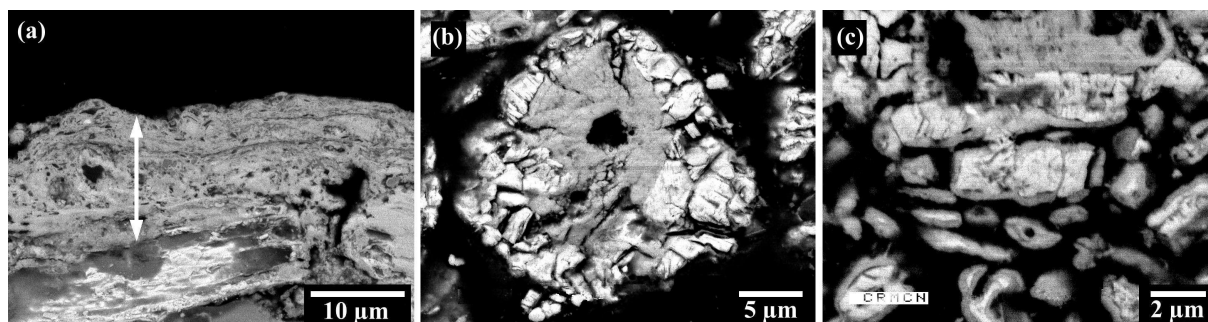


Figure IV-98: Vues en microscopie électronique à balayage de la coupe transversale de l'échantillon M2. (a) Couche superficielle d'anglésite. (b) et (c) Grains de Minium présentant deux structures caractéristiques. Grandissements d'origine : x2000, x3700, x7500 respectivement.

IV.2.2. Discussion

Les observations et analyses menées sur les prélèvements ont apporté des informations concernant le mode de préparation du pigment, la technique d'application et la nature de la phase d'altération responsable du ternissement de la couche picturale.

Le Minium a été préparé selon le procédé traditionnel par cuisson de blanc de plomb. Le pigment obtenu est constitué de particules dont la composition chimique et la structure cristalline révèlent les différents stades du processus de transformation, depuis l'hydrocérusite jusqu'au massicot. La structure en couches de l'hydrocérusite montre que celle-ci a été obtenue par altération de la surface de feuilles de plomb, conformément à la méthode classique*. De telles structures sont en effet observées à la surface des objets en plomb ayant subi une corrosion en milieu carbonaté (Rocca, 1999). L'hétérogénéité des grains et la coexistence des différents composés plombifères formés au cours de la cuisson de l'hydrocérusite sont vraisemblablement liées à une cuisson relativement rapide, à température élevée et avec peu ou pas de brassage du matériau.

Par ailleurs, les analyses ont montré la présence de grains de cinabre (ou *vermillon*) dans la couche picturale. Etant donnée sa très faible concentration, il semble que ce pigment soit présent en tant qu'impureté, et non comme matière colorante ajoutée délibérément dans la peinture. Il est à noter qu'aucune interaction entre le cinabre et les composés plombifères, susceptible d'entraîner la formation de sulfure de plomb, n'a été observée. L'application en détrempe avec, semble-t-il, une cire animale, a vraisemblablement contribué à la bonne conservation de la partie interne de la couche picturale. En surface, cependant, la couche picturale a subi une transformation menant à l'apparition d'anglésite (PbSO_4) sur une épaisseur d'environ 30 μm . La structure de la couche de sulfate semble indiquer un mécanisme de dissolution/recristallisation.

* Sur les méthodes traditionnelles de préparation des pigments au plomb, voir la section I.2.

Conclusion Générale - Perspectives

La compréhension des mécanismes de transformation des pigments au plomb est un préalable essentiel à la définition d'un protocole de conservation spécifique pour les œuvres présentant des risques de décoloration. Ce travail avait donc pour objectif de déterminer la nature et les conditions d'apparition des phases d'altération.

Dans un premier temps, les pigments ont été soumis à des contraintes physico-chimiques (humidité, alcalinité, acidité, illumination) correspondant à divers paramètres définissant l'environnement spécifique de la peinture murale. Le Blanc de Plomb s'est avéré nettement plus réactif que le Minium*, notamment dans le milieu alcalin caractéristique des enduits de chaux frais employés dans les techniques *a fresco*. Cette réactivité se traduit par des phénomènes de déshydratation et de décarbonatation de l'hydrocérusite $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, conduisant à la formation de plumbonacrite $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$, de l'oxyde hydraté $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, des monoxydes α -PbO (litharge) et β -PbO (massicot) ainsi que de l'orthoplombate de plomb Pb_3O_4 . Les transformations du Blanc de Plomb, à l'origine de décolorations de la couche picturale vers des tons orangé à rouge (litharge/minium) ou jaune-verdâtre (massicot), ont été obtenues à partir du pigment brut en suspension aqueuse ou en humidité saturée, mais également en application sur des éprouvettes peintes *a fresco* dans une atmosphère peu humide (HR=50%). Les essais de vieillissement artificiel sous irradiation d'UV/Visible ont montré que la lumière n'avait pas d'incidence particulière sur ces processus.

La stabilité du Minium, évaluée dans des conditions analogues, dépend des conditions de synthèse du pigment. Les taux parfois extrêmement élevés de monoxydes de plomb dans certains Miniums traditionnels révèlent une grande variabilité de la composition globale du pigment. Un modèle de la structure des grains en fonction des paramètres de cuisson a été proposé, expliquant la coexistence possible de litharge, de massicot, voire d'hydrocérusite en plus du minium Pb_3O_4 . Les tests réalisés avec un pigment du commerce et sur ses constituants (Pb_3O_4 , α - et β -PbO) ont mis en évidence la relative stabilité de Pb_3O_4 , notamment en milieu alcalin, par comparaison avec l'importante réactivité des monoxydes. Celle-ci se traduit par la conversion $\beta \rightarrow \alpha$ en présence d'humidité et la formation d'hydroxycarbonates (hydrocérusite et plumbonacrite) par interaction avec le CO_2 atmosphérique.

La présence d'acide sulfurique induit la sulfatation des monoxydes présents dans le pigment, puis la disproportionnement du composé à valence mixte Pb_3O_4 , qui génère l'anglésite PbSO_4 et la forme quadratique du dioxyde de plomb (plattnérite β - PbO_2).

L'étude de cas réels de décolorations du Minium a été menée par le biais d'observations et d'analyses de micro-prélèvements de matière picturale provenant de deux sites distincts. La détermination de la composition et de la structure de la couche picturale de chaque échantillon, depuis l'échelle globale jusqu'à l'échelle sub-micrométrique, a mis en évidence différents types de transformations du pigment.

* Rappelons que le Minium employé au cours de cette étude est composé, d'après les analyses quantitatives par DRX, d'environ 82% de minium Pb_3O_4 , 14% de massicot β -PbO et 4% de litharge α -PbO.

Deux phases plombifères incolores, la cérusite (PbCO_3) et l'anglésite (PbSO_4), ont été identifiées dans les prélèvements effectués dans des zones provenant des différentes techniques picturales étudiées. Un processus d'acidification du milieu par dissolution du CO_2 et du SO_2 atmosphériques a été proposé pour expliquer la transformation du pigment en PbCO_3 et PbSO_4 , respectivement.

Par ailleurs, le vieillissement naturel du Minium conduit à l'apparition de plattnérite $\beta\text{-PbO}_2$ et dans certains cas, de traces de scrutinyite $\alpha\text{-PbO}_2$. La stratigraphie des échantillons se caractérise par une grande variabilité, la plattnérite pouvant se former en surface ou dans l'épaisseur de la couche picturale, mais aussi dans les zones en contact avec l'enduit sous-jacent. La confrontation de ces résultats avec les tests de vieillissement sous irradiation UV/Visible a permis de réfuter l'hypothèse, souvent invoquée, selon laquelle la lumière joue à elle seule un rôle déterminant dans le processus de noircissement.

Préconisations relatives à la conservation des oeuvres

Les observations émises à l'issue de ce travail conduisent à un certain nombre de préconisations concernant la conservation des œuvres réalisées avec des pigments au plomb.

-Il apparaît nécessaire de se doter d'un protocole visant à établir un diagnostic relatif à l'avancement de la dégradation des pigments au plomb. Ce protocole doit être basé sur des observations visuelles, mettant en évidence les décolorations de la couche picturale dans son ensemble. Cet examen préliminaire peut être complété par des analyses ponctuelles, dans l'idéal à réaliser *in situ*, afin de déterminer la composition superficielle de la couche picturale*.

-La mesure et le contrôle des paramètres hygrométriques (humidités relative et absolue, température, point de rosée, flux capillaires et infiltrations) doivent permettre de limiter autant que possible la présence d'eau au sein de la couche picturale, des enduits sous-jacents et du mur support.

-La réduction des écarts de température (dans l'espace et dans le temps) est souhaitable afin de limiter les risques d'apparition d'altérations physiques, telles que microfissurations, disjonction de couches successives et chutes de la couche picturale. En particulier, l'établissement de cartographies psychrométriques par mesures ponctuelles de conductivité et par thermographie infrarouge permet de détecter les "anomalies" thermo-hygrométriques correspondant aux zones particulièrement vulnérables (Rosina *et al.*, 2002).

* L'utilisation d'un système portable de micro-spectrométrie Raman, que les derniers développements technologiques ont rendu particulièrement efficaces (Clark *et al.*, 1998; Perardi *et al.*, 2003), permet de caractériser les phases superficielles mais nécessite un paramétrage expérimental précis prenant en considération la sensibilité des composés du plomb à l'irradiation Laser. La caractérisation stratigraphique de micro-prélèvements peut néanmoins s'avérer nécessaire, les phénomènes d'altération pouvant se produire dans l'épaisseur de la couche picturale sans qu'une décoloration externe soit apparente.

-Il apparaît également nécessaire de mesurer et limiter les concentrations en polluants susceptibles d'interagir avec le pigment (SO_2^* , CO_2) ainsi que des catalyseurs d'oxydation du SO_2 (NO_x , O_3). La concentration moyenne en SO_2 au cours du vieillissement des murs peints du CSTB ($8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [†]), inférieure à certaines des valeurs maximales préconisées dans les musées et monuments historiques (Sciurpi *et al.*, 2002) a néanmoins entraîné la formation de sulfates (gypse, anglésite) en surface des peintures. Par ailleurs, l'utilisation de systèmes de chauffage par combustion est à limiter autant que possible. Outre les problèmes liés aux écarts de température et d'humidité, la combustion émet une quantité importante de dioxyde de carbone[‡] qui participe à l'altération des pigments au même titre que le dioxyde de soufre.

Perspectives

Un certain nombre d'hypothèses émises à l'issue de ce travail pourraient être vérifiées expérimentalement. En particulier, il serait intéressant d'approfondir l'étude structurale des pigments plombifères en fonction des paramètres régissant leur mode de préparation (composition et granulométrie du produit de départ, températures de cuisson, pression partielle d'oxygène, mode de brassage). Les méthodes d'observation telles que le MEB et le MET, corrélées aux analyses minéralogiques et chimiques (DRX, diffraction électronique, micro-spectrométrie Raman) pourraient être mises à profit pour déterminer la composition globale des poudres obtenues et les caractéristiques micro-structurales des grains.

De nouveaux essais de vieillissement artificiel sur pigments bruts et sur éprouvettes peintes pourraient être menés en atmosphère polluée, notamment en présence de concentrations connues en SO_2 et CO_2 . Concernant le processus de sulfatation, il serait intéressant d'évaluer quantitativement l'influence de la température et de l'humidité relative, ainsi que de la présence de catalyseurs d'oxydation du SO_2 tels que NO_x et O_3 . Ces essais permettraient notamment de recréer, dans des conditions plus proches de la réalité, le phénomène de dissolution sélective de Pb_3O_4 obtenu lors des tests chimiques en suspension aqueuse en présence d'acide sulfurique.

Enfin, il semble nécessaire de reconduire les essais de vieillissement artificiel en présence d'une irradiation UV/Visible en maintenant des conditions d'humidité à saturation. En effet, les conditions expérimentales dans lesquelles a été mené le test T10 (voir III.2.3) n'ont pas permis d'élever le taux d'humidité relative au dessus de 50% environ.

* La région Provence-Alpes-Côte d'Azur est le premier émetteur de SO_2 en France, avec plus de 100000 tonnes en l'an 2000, soit deux fois plus que la région Ile de France et plus de 15% de l'émission métropolitaine totale (source: CITEPA, Avril 2004).

† Concentration estimée à partir des relevés de l'association Airparif en 2000 dans 26 stations d'Ile de France. L'émission de SO_2 dans l'atmosphère étant en baisse constante depuis au moins 15 ans, il est néanmoins possible que la formation de gypse et d'anglésite se soit produite au cours de périodes où la concentration en SO_2 était supérieure à cette valeur moyenne (voir figure IV-77).

‡ La combustion de 1 g de propane produit 3 g de CO_2 et permet d'augmenter de 4°C la température de 10 m^3 d'air isolé, soit une augmentation de la concentration en CO_2 de plus de 150 ppm.

Vers une méthode de restauration par Laser?

Au terme de ce travail, il semble difficile d'envisager le développement d'une méthode de restauration basée sur des traitements chimiques. En effet, la chimie du plomb (notamment des composés PbO_x), extrêmement complexe, limite les possibilités d'une reconversion en minium des différentes phases plombifères d'altération. Néanmoins, la possibilité d'utiliser un traitement Laser pour réaliser cette reconversion mérite d'être étudiée.

L'étude du comportement des différents composés inorganiques du plomb sous le faisceau Laser du micro-spectromètre Raman a montré la possibilité de transformer la plattnérite en Pb_3O_4 dans certaines conditions expérimentales facilement contrôlables (longueur d'onde et puissance du faisceau, focalisation, temps d'irradiation).

Des premiers essais de traitement de surface ont été entrepris sur un fragment de peinture au Minium partiellement transformé en plattnérite, provenant des peintures murales CSTB (technique de la fresque). Le micro-spectromètre Raman du laboratoire du CICRP (Renishaw inVia) a été utilisé en mode "cartographie" (7 x 2 points) sur une zone carrée de 55 μm de côté (*figure V-1*). Le Laser Nd:YAG ($\lambda = 785 \text{ nm}$) du spectromètre a été employé avec les paramètres expérimentaux suivants: $P_{\text{éch.}} = 25 \text{ mW}$, $t = 10 \text{ sec.}$, $G = \times 50$ (taille du faisceau: 30 $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$; temps total d'irradiation: 3 minutes).

D'après les spectres Raman obtenus ponctuellement, la surface de la couche picturale est constituée de plattnérite et de gypse dans les zones noires (*figure V-1b*), d'anglésite et de cérusite dans les zones superficielles incolores (*figure V-1c*). Le traitement par Laser, effectué après quelques essais préliminaires, se traduit par un rougissement de la couche picturale associé à la réduction de la plattnérite en Pb_3O_4 (*figure V-1d*).

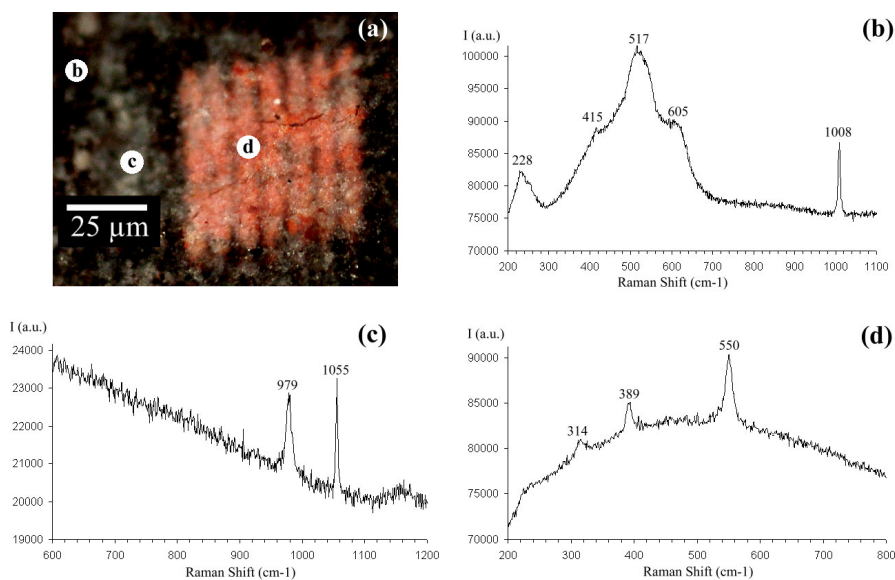


Figure V-1: (a) Vue en microscopie photonique (x50) d'une zone traitée par le Laser Nd:YAG du micro-spectromètre Raman. (b) Spectre Raman partiel obtenu en surface de la zone noire ($P=1,25 \text{ mW}$, $t=20 \text{ sec.}$, 10 acc., x500). (c) Spectre Raman partiel obtenu en mode confocal dans une zone incolore ($P=2,5 \text{ mW}$, $t=20 \text{ sec.}$, 10 acc., x500). (d) Spectre Raman partiel obtenu dans une zone rouge-orangée ($P=1,25 \text{ mW}$, $t=20 \text{ sec.}$, 10 acc., x500).

De nombreuses questions doivent être approfondies pour évaluer la faisabilité d'une telle technique :

-Quelle est la profondeur efficace de ce mode de traitement, notamment en fonction des paramètres expérimentaux intrinsèques et de la structure de la couche picturale altérée? Peut-on envisager d'atteindre une couche de plattnérite "interne", telle que nous en avons observé dans les prélèvements du CSTB ?

-Quelle est l'influence des phases d'altération autres que la plattnérite, notamment le sulfate et le carbonate de plomb, sur le processus de reconversion de la plattnérite? Quel traitement préalable est-il possible d'appliquer pour éliminer le gypse présent en surface de la couche picturale ?

-Quelles interactions gouvernent le processus de réduction? En particulier, existe-t-il un effet "cumulatif" de l'énergie absorbée entraînant une réduction de PbO_2 vers les oxydes inférieurs (litharge, massicot) ? En d'autres termes, est-il possible de définir les paramètres expérimentaux de telle sorte qu'un temps d'irradiation trop long n'entraîne pas une réduction vers les oxydes inférieurs ?

-Quels moyens expérimentaux peut-on employer pour contrôler le déroulement du processus : spectro-colorimétrie, analyse par micro-spectrométrie Raman, ...?

-Quel sont les propriétés du minium formé par la réduction de la plattnérite sous l'effet du faisceau Laser (cristallinité, granulométrie, porosité inter-granulaire, stabilité...) ? Peut-on envisager un traitement complémentaire (vernissage, cirage) afin de garantir une meilleure conservation du pigment ?

Par ailleurs, il serait intéressant d'évaluer les effets sur la plattnérite PbO_2 des lasers en mode pulsé couramment employés pour le nettoyage des œuvres* (Labouré *et al.*, 2000). En particulier, quelles sont les influences respectives des paramètres intrinsèques (longueur d'onde, puissance, fluence, durée et fréquence des pulsations) et extrinsèques (distance de travail, épaisseur de la couche d'altération, pression partielle d'oxygène, taux d'humidité dans la couche picturale) ?

*Des études ont été réalisées récemment pour étudier les interactions sur les pigments traditionnels des Lasers pulsés utilisés pour l'élimination des dépôts de poussière sur les œuvres peintes (Pouli *et al.*, 2001; Stratoudaki *et al.*, 2001).

Annexes

VI.1. ANNEXE 1: TEXTES DE REFERENCE.....	166
VI.2. ANNEXE 2 : MATERIAUX DE REFERENCE	167
VI.2.1. PRODUITS « LAVERDURE »	167
VI.2.2. PRODUITS « MERCK »	171
VI.2.3. PRODUITS OBTENUS PAR DECOMPOSITION THERMIQUE DE β -PbO ₂	174
VI.2.4. MINERAUX	177
VI.3. ANNEXE 3: RELEVÉ DES MESURES COLORIMÉTRIQUES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE SUR LES ÉPROUVETTES VIEILLIES EN ENCEINTE CLIMATIQUE (TEST T9).....	178
VI.3.1. MINIMUM.....	178
VI.3.2. BLANC DE PLOMB	182
VI.4. ANNEXE 4 RELEVÉ DES MESURES COLORIMÉTRIQUES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE SUR L'ÉPROUVETTE E3 (TEST T10 SOUS IRRADIATION UV/VIS). .	186
VI.5. ANNEXE 5 : AZE S., VALLET J.-M., GRAUBY O. 2002: "CHROMATIC DEGRADATION PROCESSES OF RED LEAD PIGMENT", PROCEEDINGS OF THE XIIITH ICOM TRIENNIAL MEETING, RIO DE JANEIRO, 22ND- 28TH SEPTEMBER 2002, PP. 549- 555.	187

VI.1. Annexe 1: Textes de référence

1a-Marc Vitruve Pollin, Septième Livre d'Architecture :

« [...] Quand on l'employe en ouvrages de peinture pour les paremens des Murailles, s'il est en lieux cloz et couvers, sa couleur demeure assez long temps sans se corrompre: mais en ceulx qui sont essorez, comme Peristyles, Exedres, ou autres de tele qualité, ou le Soleil et la Lune peuvent battre et frapper de leurs rayons, il se gaste en petit nombre de jours: car il se ternit, et perd la propriété de sa couleur [...]. »

1b-Marc Vitruve Pollin, Septième Livre d'Architecture, traduction Martin, 1547 :

« [...] Ceste Ceruse, quand on la cuyt dedans une Fournaise, elle change couleur, et se convertit en Sandaraque, ou Massicot. Chose que les hommes ont appris par inconvenient de feu: et ceste la preste beaucoup meilleur usage que l'autre qui provient aux minieres d'ou lon la tire pour s'en servir [...]. »

1c-Marc Vitruve Pollin, Septième Livre d'Architecture, Edition de Paris : Coignard, 1673 :

« [...] La Sandaraque fe fait en brulant dans une fournaise la Cerufe, dont la couleur eft changée par la force du feu, ce qui a esté trouvé par hazard dans les incendies ; & on a expérimenté qu'elle eft meilleure que celle que l'on tire des mines, & qui eft naturelle [...]. »

1d-Marc Vitruve Pollin, Septième Livre d'Architecture, Traduction C. L. F. Panckoucke, 1847 :

« [...] La céruse brûlée dans une fournaise perd sa couleur par l'action du feu, et se change en minium. C'est le hasard qui, dans un incendie, apprend aux hommes à la faire. Elle est d'une qualité supérieure à celle que l'on tire des mines, où elle se forme aux dépens du métal [...]. »

1e-Pantheus, 1550 : « Ceruffa, Minium & Zalolinum » :

« [...] *Laminae Plumbi nigri mollis in terreo vase in terma fundo ad quatuor tantum digitos vitreato cum multo acerrimo Aceto, ita fuppendatur ut continuè perduos & viginti dies Aceti vapore tangatur. Quo corrupta tandem Plumbi nigri effentia, & in puluerem album redacta, Ceruffa nuncupatur. Haec autem Ceruffa, fiue refidentia Plumbi nigri, vu fupra, vfti, tenuifsime, cum aqua, triti, pofitaque in Capellin terreis fparfis, ac longis ad cubitum, non lutatis quidem, veruntanem operis in Furno, it locatis, vt ignis tantummodo fundum eorum afcen dens percutiat, fed non per reverberationem, vratus per horas.48. Interim autem faepius Ferreo infrumento agitata refidentia quo adslque in rub um tranfmutetur colorem, tunc pariter mutatio no mine no Ceruffa, fed Minium appellatur. Hoc rufus trituratam, cum albo Aceto, & adumbram defficatum, in citrinum vertitur colorem, quod eft Zololinum [...]. »*

VI.2. Annexe 2 : Matériaux de référence

VI.2.1. Produits « Laverdure »

Minium

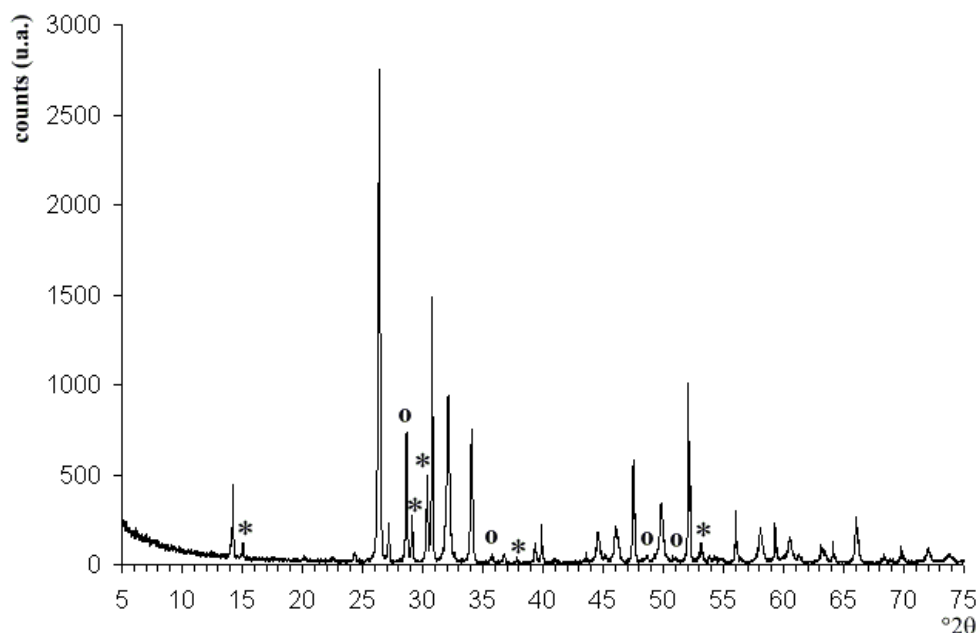


Figure VI-1: Diffractogramme sur poudre du Minium de marque Laverdure. Pics du monoxyde de plomb orthorhombique (massicot, *) et du monoxyde quadratique (litharge, o). Le pic (101) de la litharge à $28,63^\circ 2\theta$ est combiné au pic (220) de Pb_3O_4 à $28,65^\circ 2\theta$.

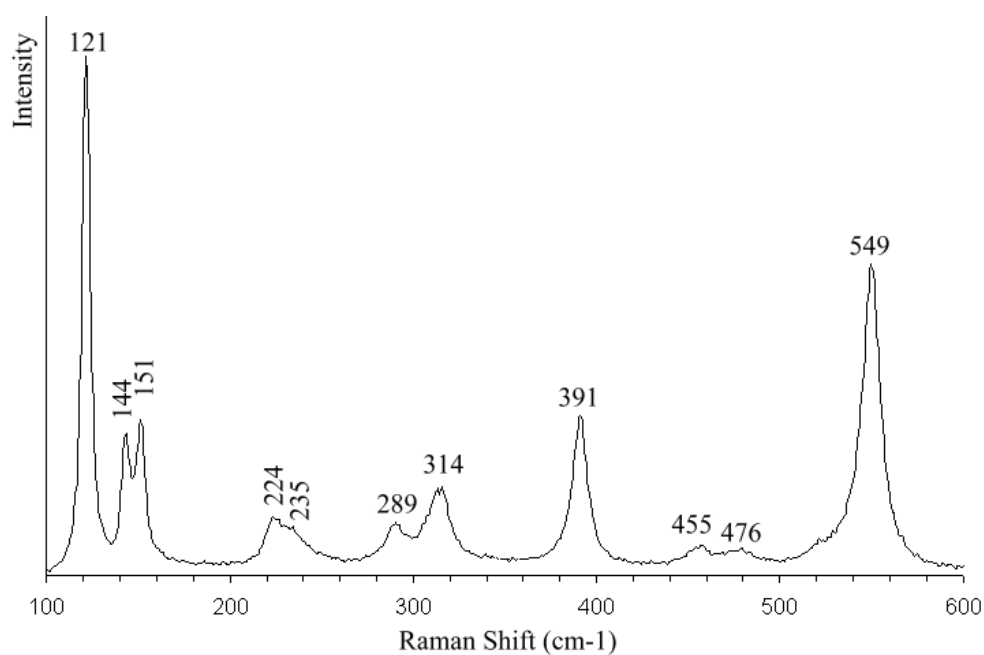


Figure VI-2: Spectre Raman du Minium de marque Laverdure. $\lambda=514$ nm, $P=2$ mW, $T=5$ sec., 4 acc., x500.

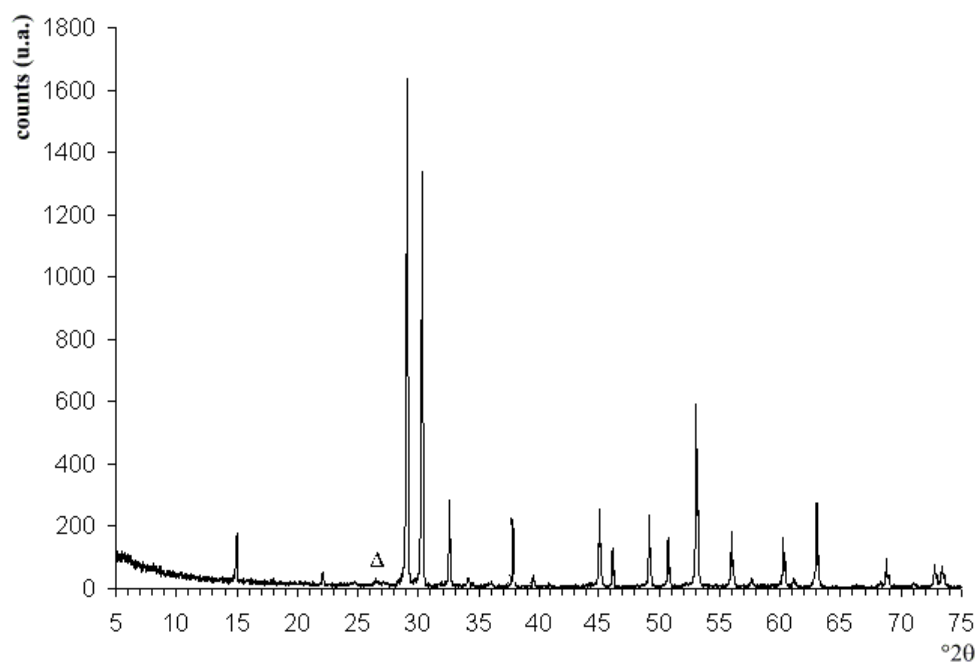
Massicot

Figure VI-3: Diffractogramme sur poudre du Massicot de marque Laverdure. Pics de Pb_3O_4 (Δ)

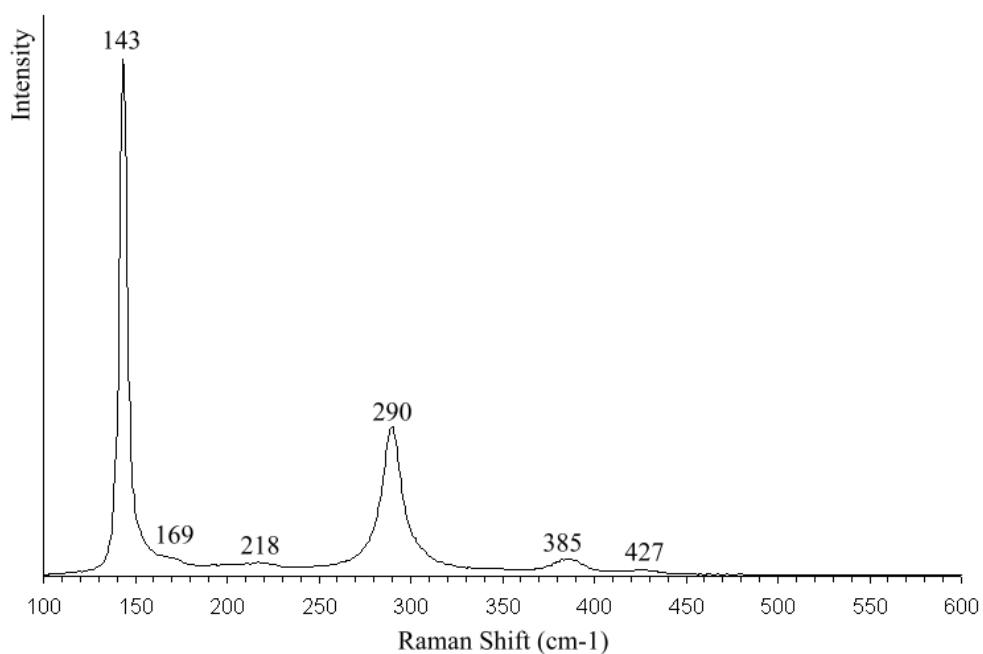


Figure VI-4: Spectre Raman du Massicot de marque Laverdure. $\lambda=514$ mW, $P=2$ nm, $T=5$ sec., 4 acc., $\times 200$.

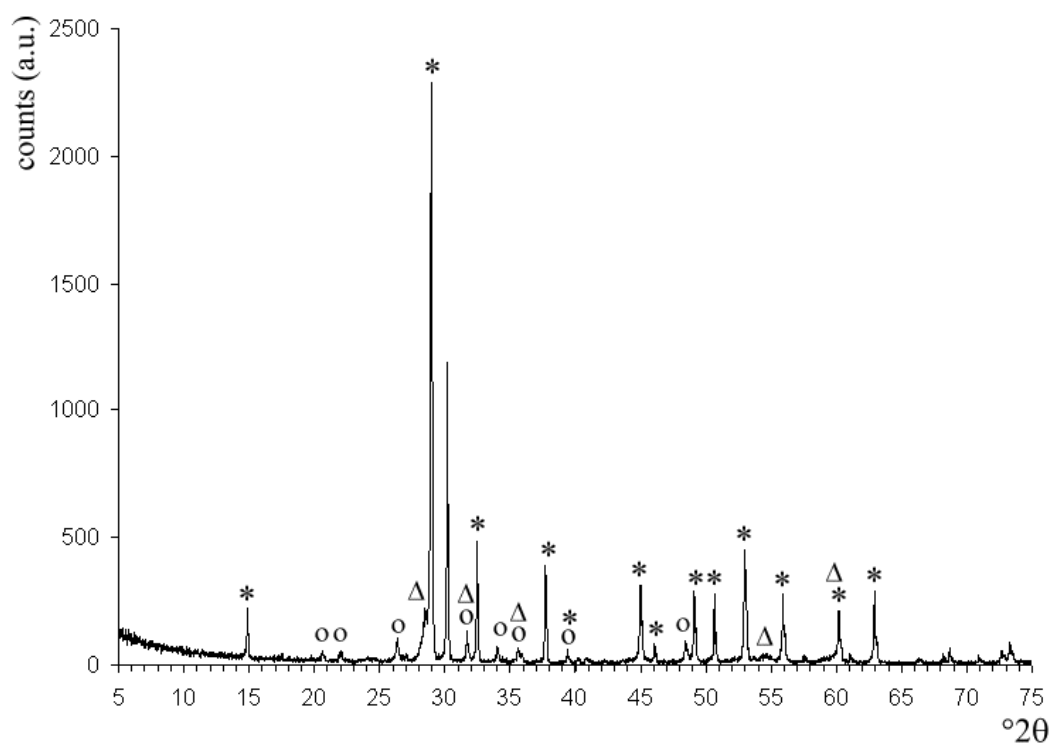
Litharge

Figure VI-5: Diffractogramme sur poudre de la Litharge de marque Laverdure. Pics de la plumbonacrite (o), de l'oxyde de plomb orthorhombique ou massicot β -PbO (*) et de l'oxyde quadratique ou litharge α -PbO (Δ).

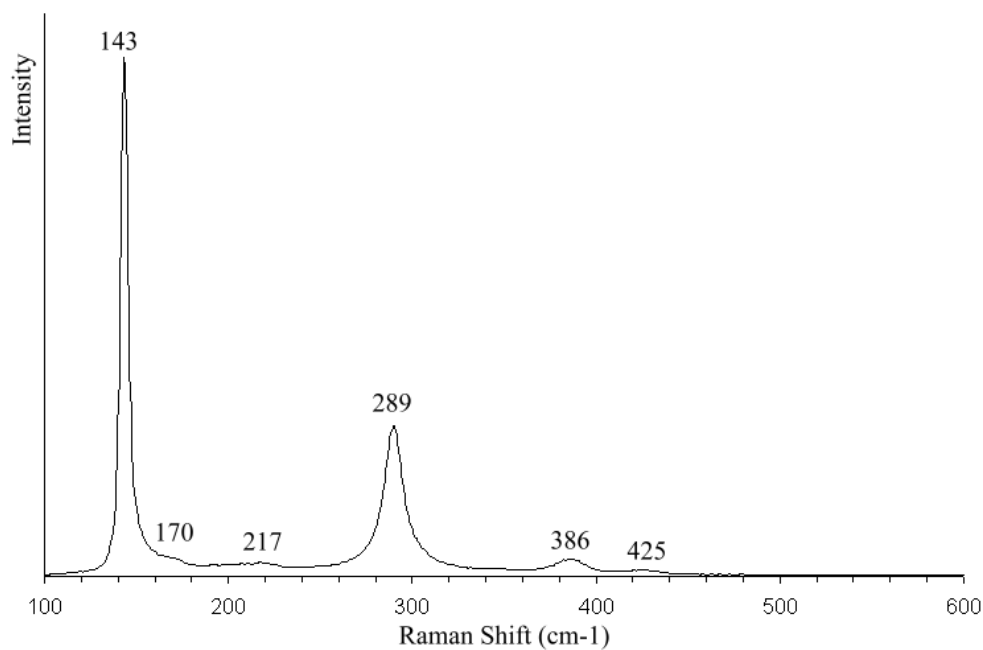


Figure VI-6: Spectre Raman de la Litharge de marque Laverdure. $\lambda=514$ nm, $P=5$ mW, $T=5$ sec., 4 acc., x50.

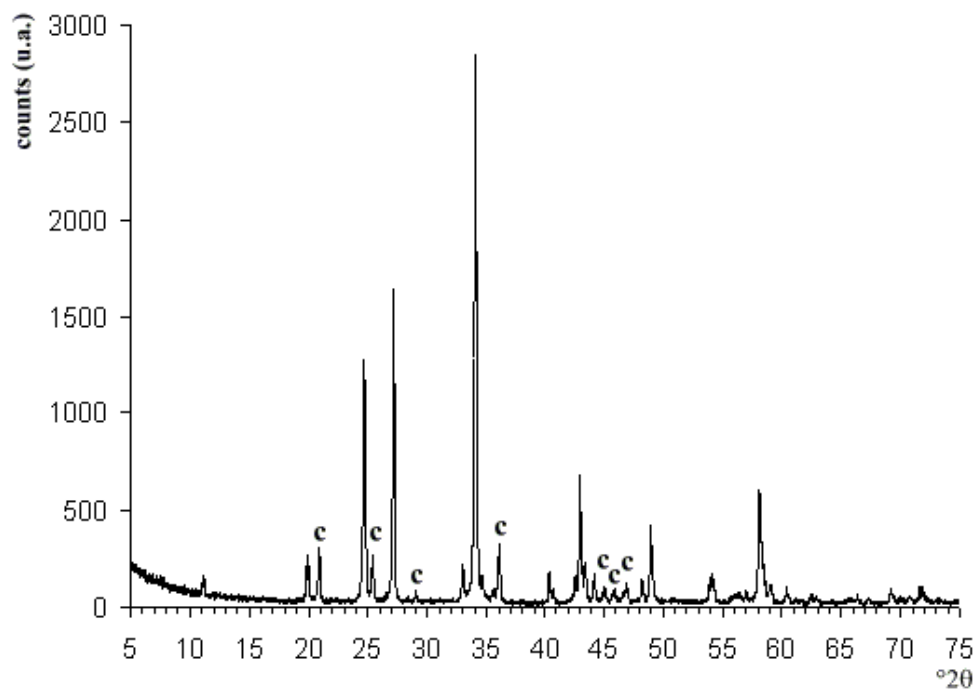
Blanc de Plomb

Figure VI-7: Diffractogramme sur poudre du Blanc de Plomb de marque Laverdure. Pics de la cérusite PbCO_3 (c).

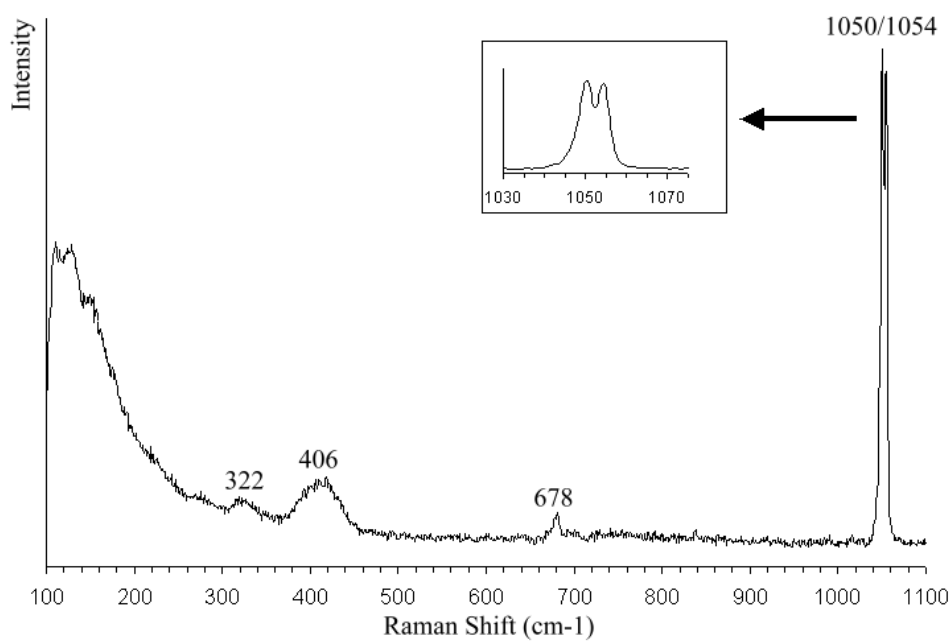


Figure VI-8: Spectre Raman du Blanc de Plomb de marque Laverdure. $\lambda=514 \text{ nm}$, $P=10 \text{ mW}$, $T=5 \text{ sec.}$, 4 acc., x200.

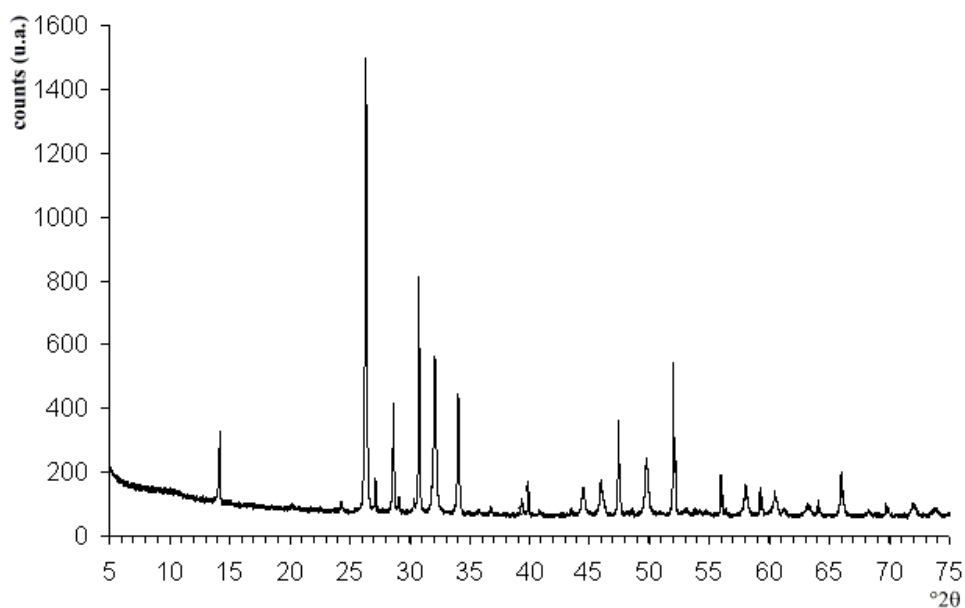
VI.2.2. Produits « Merck »*Red Lead(II,IV) Oxide*

Figure VI-9: Diffractogramme sur poudre du rouge de plomb de marque Merck (Red Lead(II,IV) oxide).

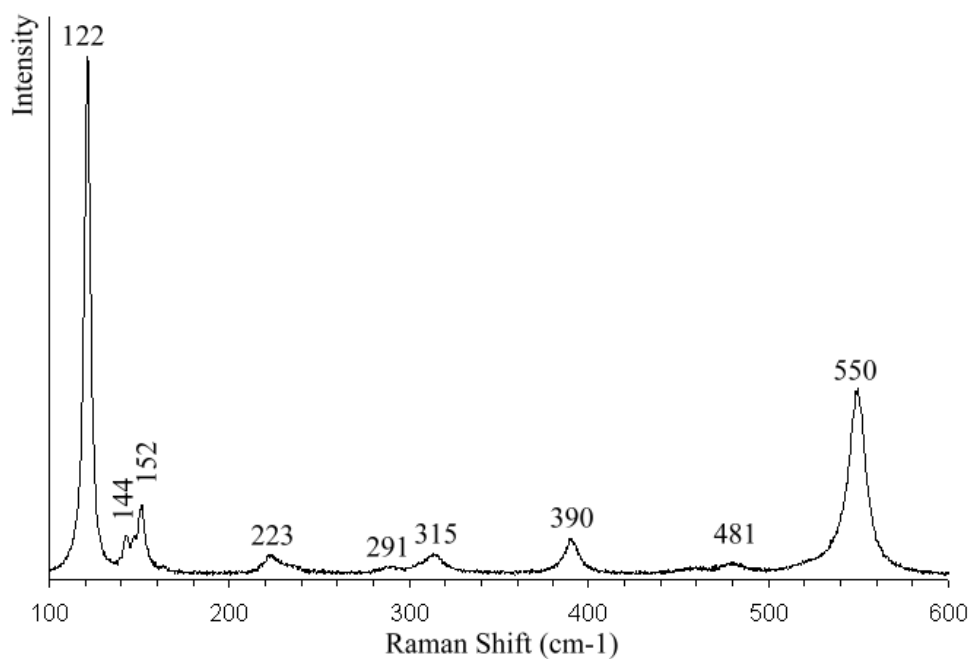


Figure VI-10: Spectre Raman du rouge de plomb de marque Merck (Red Lead(II,IV) oxide). $\lambda=514$ nm, $P=2$ mW, $T=5$ sec., 4 acc., x500.

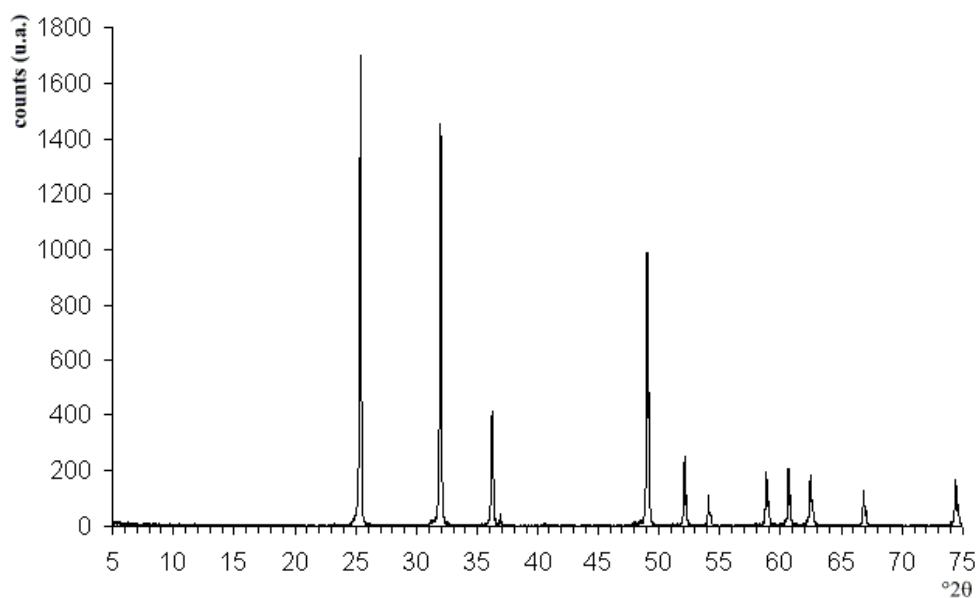
Lead(IV) Oxide

Figure VI-11: Diffractogramme sur poudre du dioxyde de plomb de marque Merck (Lead(IV) dioxide).

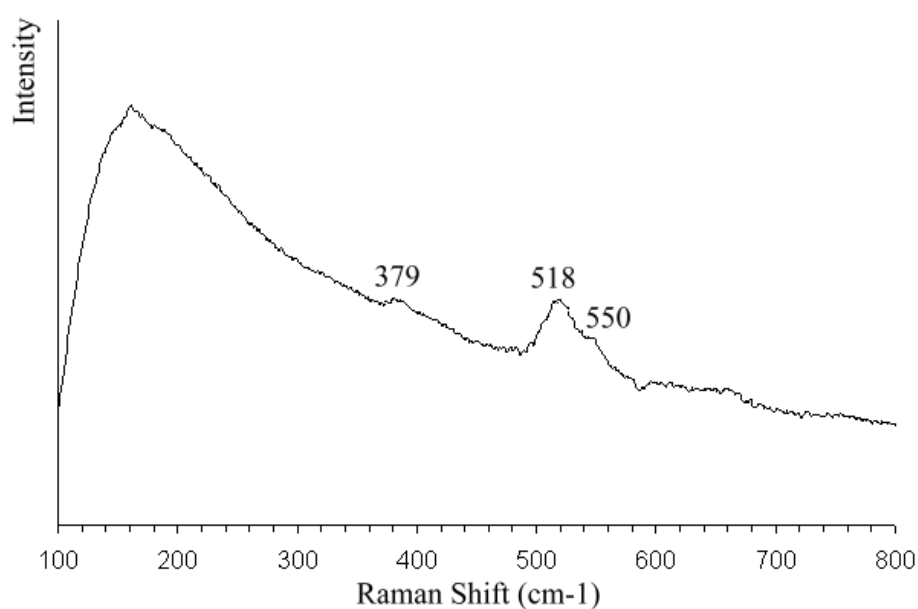


Figure VI-12: Spectre Raman du dioxyde de plomb de marque Merck (Lead(IV) dioxide). $\lambda=514$ nm, $P=0,2$ mW, $T=300$ sec., 4 acc., $\times 500$.

Red Lead(II) Oxide

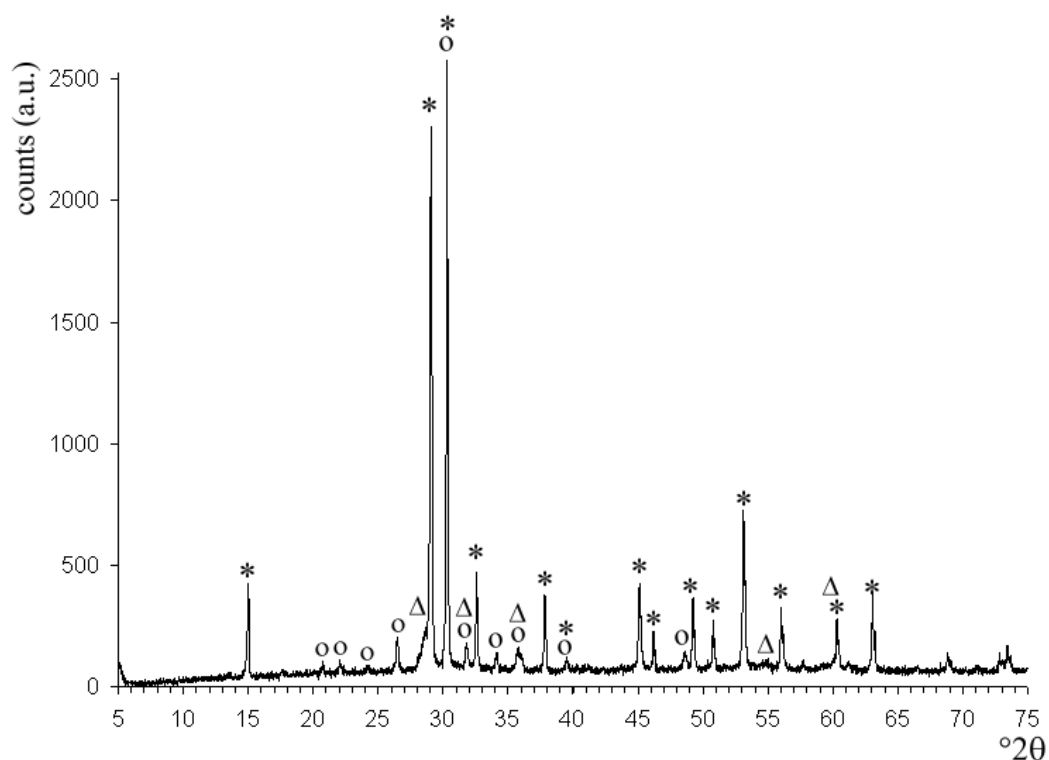


Figure VI-13: Diffractogramme sur poudre de l'oxyde rouge de plomb divalent de marque Merck (Red Lead(II) Oxide). Pics de la plumbonacrite (o), de l'oxyde de plomb orthorhombique ou massicot β -PbO (*) et de l'oxyde quadratique ou litharge α -PbO (Δ).

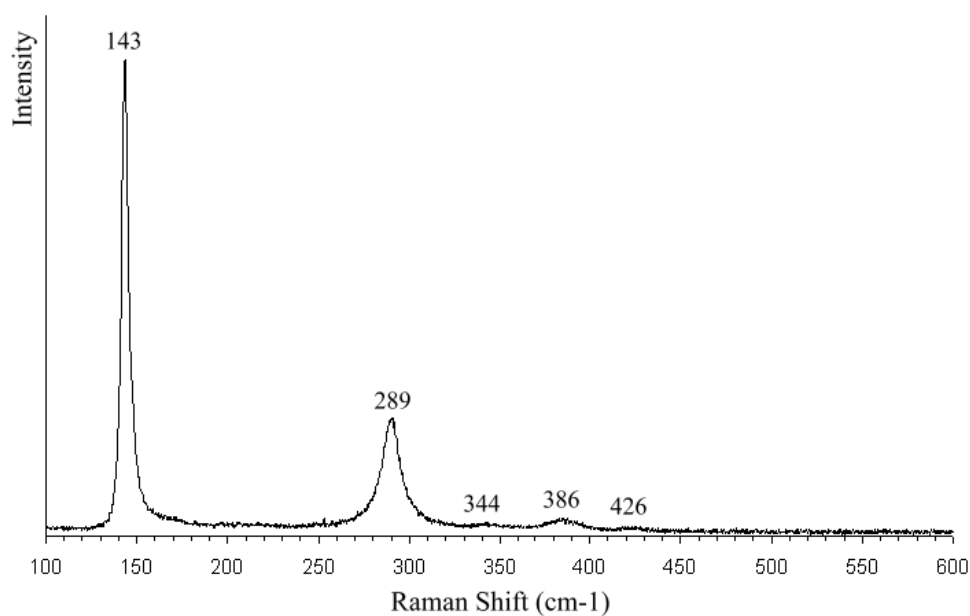


Figure VI-14: Spectre Raman de l'oxyde rouge de plomb divalent de marque Merck (Red Lead(II) Oxide). $\lambda=514$ nm, $P=2$ mW, $T=5$ sec., 4 acc., x500.

VI.2.3. Produits obtenus par décomposition thermique de β - PbO_2

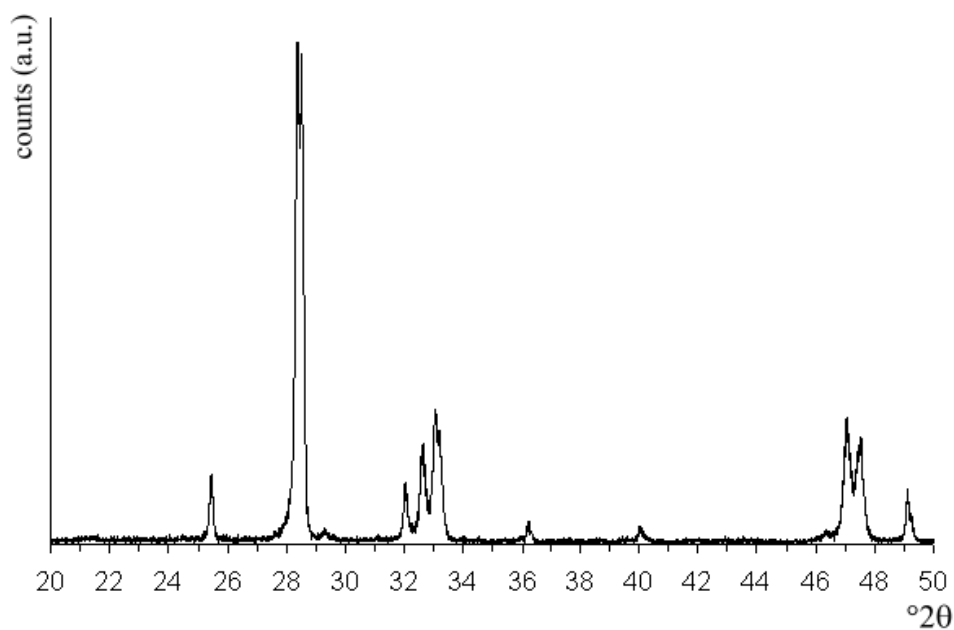
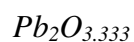


Figure VI-15: Diffractogramme sur poudre de la plattnérite cuite à 410°C pendant 4 heures, montrant les pics du composé $\text{Pb}_2\text{O}_{3.333}$.

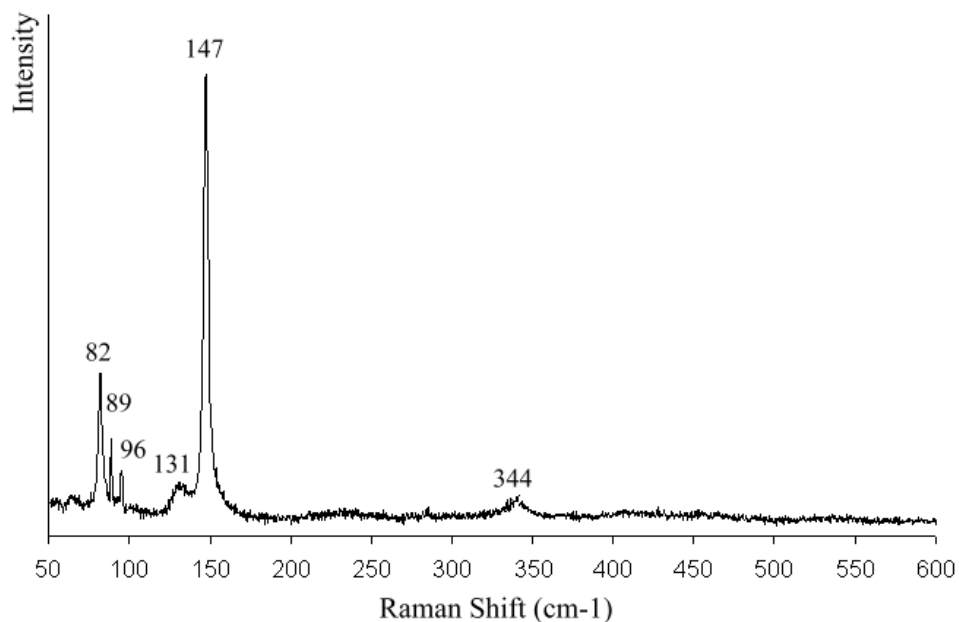


Figure VI-16: Spectre Raman du composé $\text{Pb}_2\text{O}_{3.333}$. $\lambda=514$ nm, $P=0,5$ mW, $T=200$ sec., 4 acc., x200.

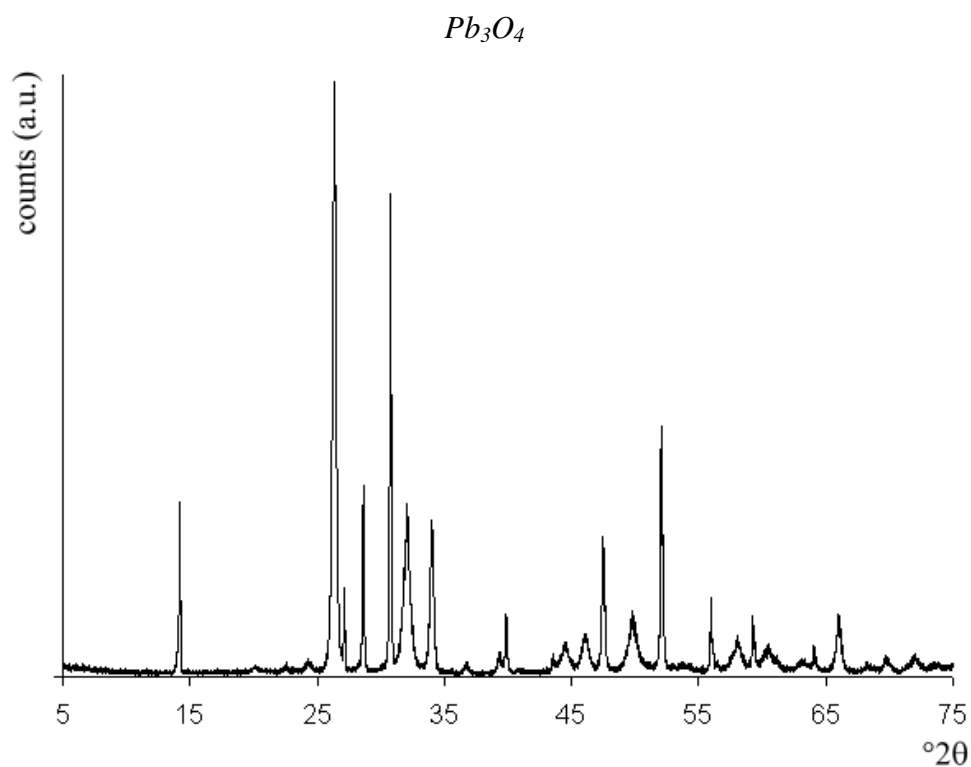


Figure VI-17: Diffractogramme sur poudre de la plattnérite cuite à 410°C pendant 6 heures, puis à 459°C pendant 6 heures, montrant les pics du minium Pb_3O_4 .

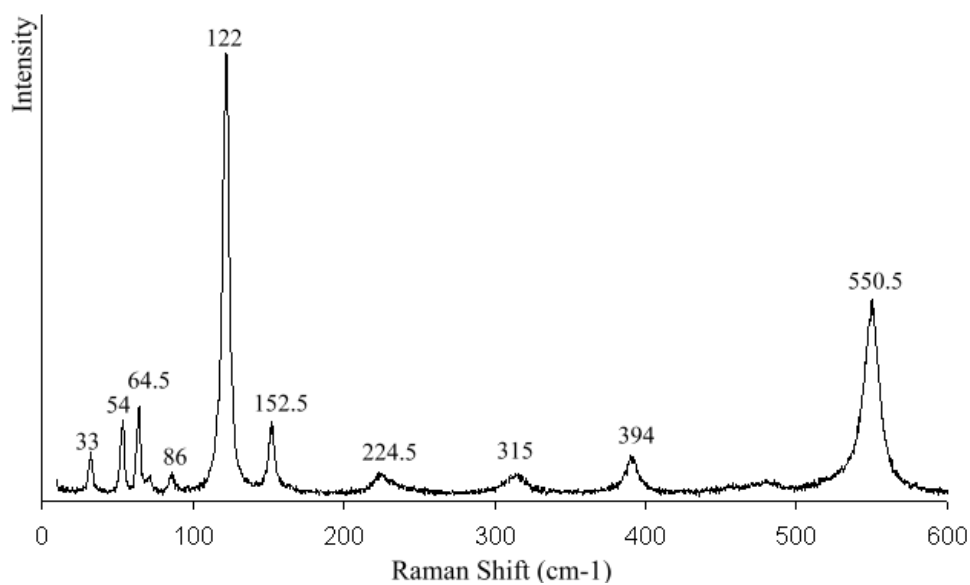


Figure VI-18: Spectre Raman du minium Pb_3O_4 pur. $\lambda=514$ nm, $P=2$ mW, $T=20$ sec., 4 acc., x500.

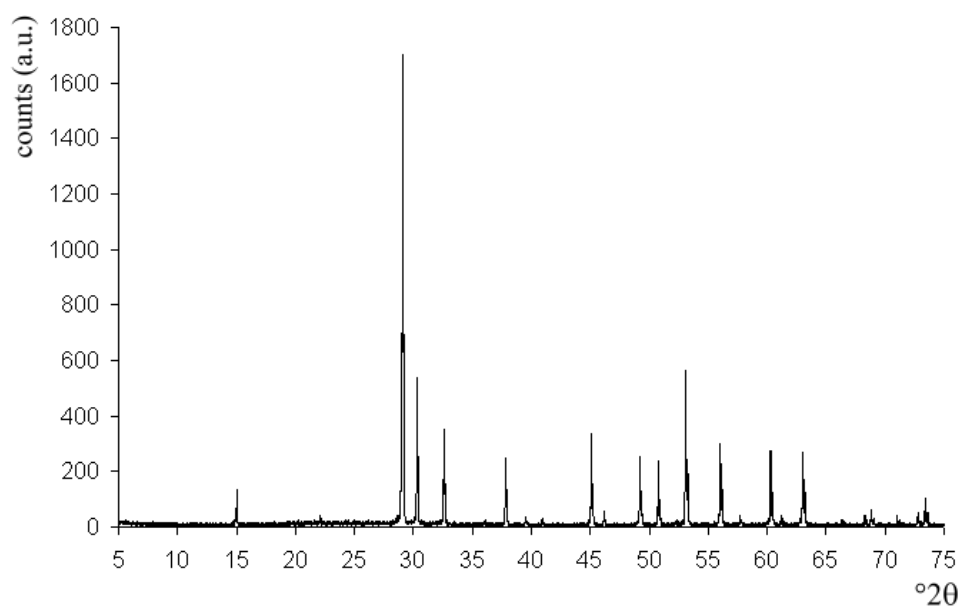
Massicot β -PbO

Figure VI-19: Diffractogramme sur poudre de la plattnérite cuite à 616°C pendant 10 heures, montrant l'ensemble des pics du massicot (β -PbO).

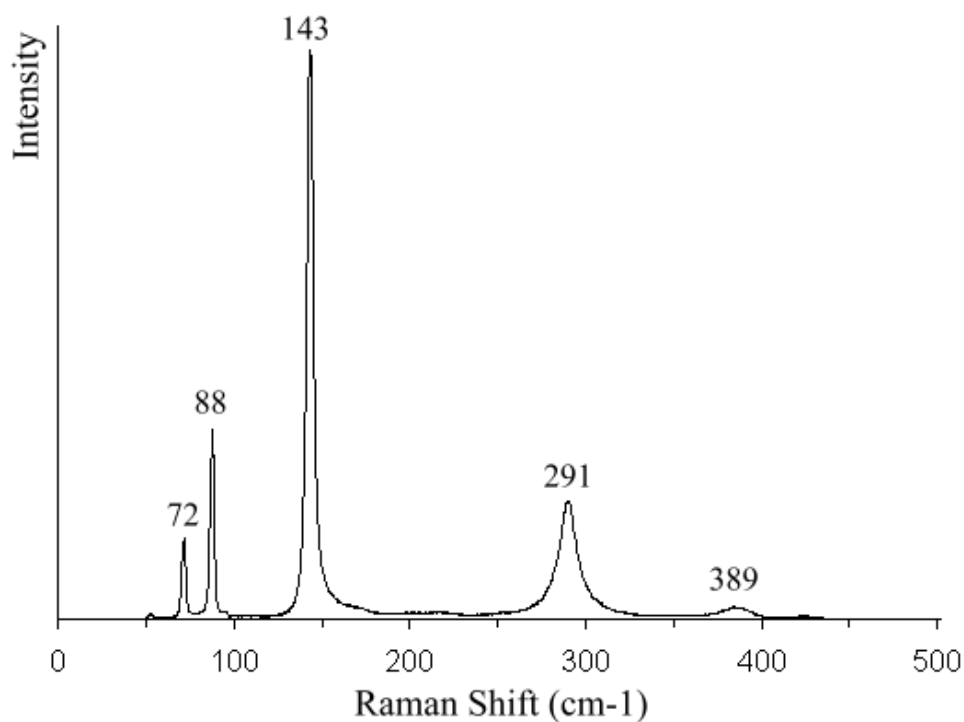


Figure VI-20: Spectre Raman de la plattnérite cuite à 616°C pendant 10 heures (massicot pur). $\lambda=514\text{ nm}$ $P=5\text{ mW}$, $T=5\text{ sec.}$, 4 acc., x200.

VI.2.4. Minéraux

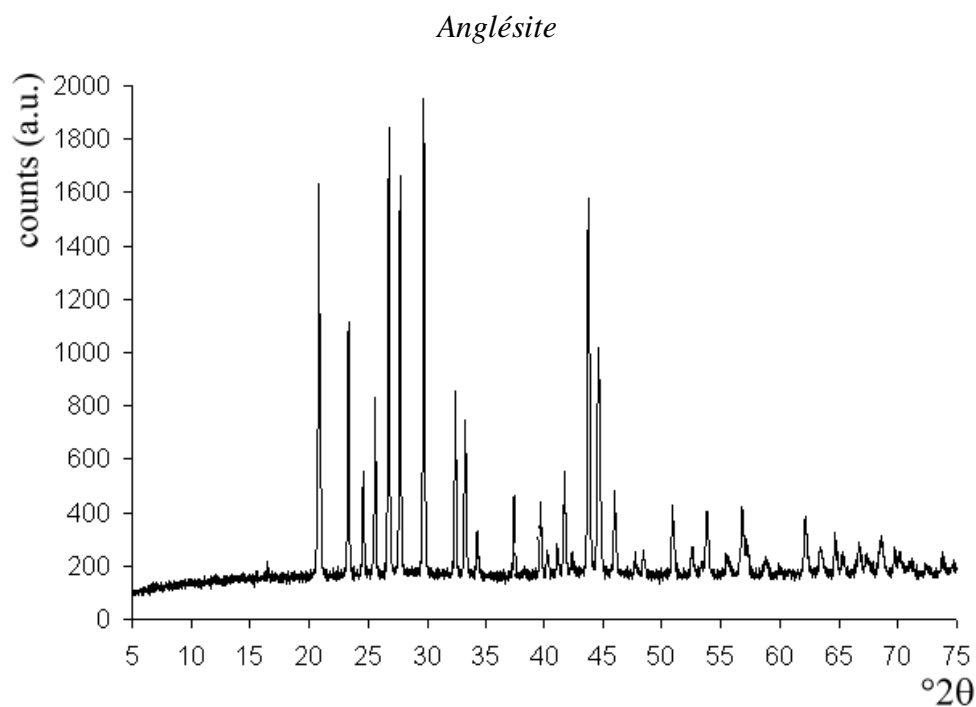


Figure VI-21: Diffractogramme sur poudre de l'anglésite minérale

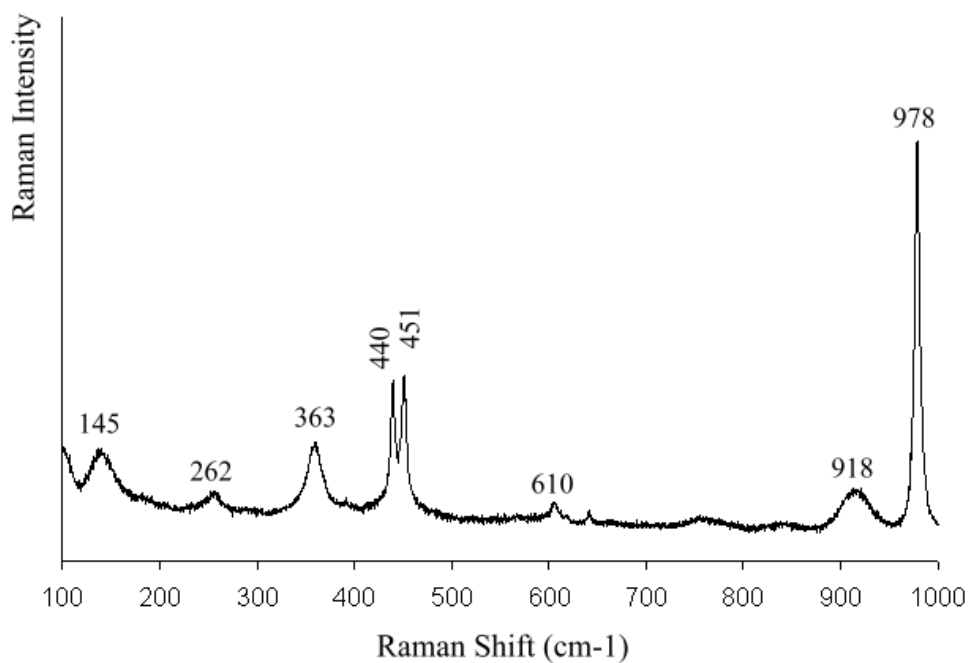


Figure VI-22: Spectre Raman de l'anglésite minérale. $\lambda=514$ nm, $P=5$ mW, $T=60$ sec., 4 acc., x200.

VI.3. Annexe 3: Relevé des mesures colorimétriques par spectrophotométrie en réflectance diffuse sur les éprouvettes vieillies en enceinte climatique (test T9).

VI.3.1. Minium

			EPROUVETTES					
			Témoin			Viellies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
CHAUX	ESC	mesures	67,14	20,73	14,62	67,06	21,67	15,13
			66,42	20,74	14,91	66,76	21,29	14,98
			67,09	20,33	14,75	66,97	21,53	15,27
			66,43	20,48	14,50	66,95	21,03	15,18
			67,04	20,84	15,10	67,14	21,06	14,82
			66,62	20,49	14,66	66,45	21,60	15,10
			66,48	20,91	14,74	66,45	21,66	15,30
			66,93	20,91	15,09	66,55	21,76	15,05
		moyenne	66,74	20,63	14,71	66,76	21,41	15,10
		écart moyen	0,28	0,19	0,18	0,24	0,24	0,12
	ESPC	mesures	69,02	24,53	16,26	67,45	25,05	17,72
			68,58	24,23	16,11	66,78	24,84	18,22
			68,96	23,95	16,24	67,21	24,73	18,07
			68,93	24,34	16,59	66,79	24,88	17,62
			68,95	23,78	16,34	67,08	24,84	17,95
			68,55	24,45	16,18	66,82	24,75	17,96
			69,02	23,94	16,39	67,23	25,21	18,28
			68,82	24,52	16,08	66,99	25,08	18,12
		moyenne	68,85	24,16	16,45	67,13	24,95	17,95
		écart moyen	0,15	0,25	0,12	0,20	0,14	0,18
	ESCC	mesures	67,86	23,71	15,64	67,43	24,08	17,48
			68,26	23,64	15,37	67,41	24,33	17,60
			68,08	23,43	15,32	67,25	24,19	17,68
			68,00	23,26	15,82	67,63	24,77	17,27
			68,56	23,18	15,86	67,58	24,16	17,88
			68,12	23,03	15,85	67,10	24,38	17,30
			68,38	23,22	15,33	67,24	24,80	18,05
			68,52	23,20	15,76	67,32	24,74	17,41
		moyenne	68,19	23,33	15,49	67,32	24,46	17,67
		écart moyen	0,21	0,19	0,21	0,14	0,25	0,22

Tableau VI-1: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium- Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieillies et témoin- Techniques à la chaux.

CHAUX	AF	mesures	EPROUVETTES					
			Témoïn			Viellies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
			61,37	25,88	17,95	60,99	18,70	19,39
			61,69	25,31	18,30	61,15	18,68	18,87
			61,31	25,82	18,19	60,69	18,96	19,05
			61,13	25,49	18,05	60,68	18,81	18,94
			61,05	25,37	18,18	60,71	18,72	18,86
			61,02	25,95	18,05	61,41	19,40	18,72
			61,82	25,59	17,78	60,66	19,06	19,32
			61,67	25,96	17,57	61,42	19,36	18,92
		moyenne	61,42	25,70	17,92	61,02	19,01	19,01
		écart moyen	0,26	0,23	0,18	0,28	0,23	0,18

Tableau VI-2: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la vraie fresque.

HUILE de LIN	ESH	mesures	56,25	43,37	40,16	58,48	28,68	20,33
			55,90	43,80	40,53	58,71	28,51	20,68
			56,29	43,75	40,47	58,58	28,83	20,46
			55,89	43,61	40,77	58,24	28,44	20,17
			56,10	43,59	40,45	58,38	28,63	20,42
			56,12	43,78	40,14	58,28	28,54	20,33
			56,39	43,63	40,61	58,36	28,89	20,52
			56,04	43,34	40,46	58,52	28,88	20,33
		moyenne	56,11	43,70	40,48	58,32	28,54	20,53
		écart moyen	0,14	0,13	0,15	0,13	0,15	0,12
	ESPH	mesures	54,84	40,77	40,86	55,92	29,97	22,96
			54,74	41,09	40,61	55,40	30,01	22,85
			54,53	41,08	40,87	55,78	30,06	23,21
			54,51	40,47	40,56	55,44	29,98	23,28
			54,95	40,79	41,03	55,47	30,70	22,71
			54,72	40,86	40,59	55,92	30,14	22,81
			55,04	40,90	40,78	55,84	30,26	22,66
			54,64	40,78	40,89	55,74	30,16	22,60
		moyenne	54,70	40,81	40,90	55,62	30,36	22,89
		écart moyen	0,15	0,14	0,14	0,19	0,16	0,20
	ESCH	mesures	58,48	28,17	37,14	59,12	33,64	26,12
			58,47	28,40	36,52	58,65	33,87	25,90
			58,38	28,34	36,92	59,09	33,64	26,26
			57,93	27,94	36,59	58,90	34,32	25,97
			57,86	28,16	36,80	58,71	33,85	26,34
			58,51	28,03	37,30	58,99	33,67	26,37
			58,13	28,11	36,74	58,79	34,33	26,31
			58,07	28,23	36,81	58,71	34,25	25,86
		moyenne	58,20	28,10	36,92	58,90	33,98	25,99
		écart moyen	0,23	0,11	0,20	0,16	0,27	0,18

Tableau VI-3: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique à l'huile.

			EPROUVETTES					
			Témoin			Viellies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
COLLE de PEAU	ESCOI	mesures	56,76	36,08	29,62	58,58	32,16	25,54
			56,76	36,24	29,65	58,37	32,22	25,49
			56,95	36,02	29,58	58,65	31,99	25,71
			57,13	35,57	29,42	58,27	32,21	25,42
			56,67	35,99	29,42	58,60	31,88	25,63
			56,73	36,00	29,37	58,63	31,97	25,48
			57,28	35,99	29,37	58,60	31,78	25,13
			57,32	35,87	29,77	58,55	31,91	25,35
		moyenne	57,02	35,90	29,65	58,27	32,11	25,43
		écart moyen	0,22	0,13	0,13	0,10	0,14	0,13
	ESPCOI	mesures	56,62	37,60	32,38	57,32	36,83	29,30
			56,07	37,71	32,51	57,29	36,57	29,23
			55,91	37,86	32,41	57,46	36,52	28,85
			56,50	37,22	31,96	57,31	36,18	29,14
			55,93	37,73	32,07	56,97	36,15	29,32
			56,16	37,56	32,35	56,98	36,23	29,60
			55,99	37,47	32,33	57,50	36,25	29,39
			56,31	37,68	32,18	57,32	36,44	29,14
		moyenne	56,30	37,50	32,13	57,18	36,53	29,23
		écart moyen	0,22	0,14	0,15	0,15	0,19	0,16
	ESCCOI	mesures	60,24	37,14	29,25	58,64	35,94	27,18
			60,63	36,40	29,77	59,01	35,92	27,11
			59,95	36,95	29,29	58,97	35,69	26,97
			60,63	36,51	29,54	58,80	35,38	26,98
			59,93	36,80	29,58	58,64	35,47	26,78
			60,46	36,90	29,18	58,78	35,71	27,43
			60,03	37,06	29,42	59,13	35,84	27,40
			60,00	37,01	29,24	58,70	35,27	27,39
		moyenne	60,24	36,77	29,40	59,00	35,58	27,17
		écart moyen	0,26	0,21	0,17	0,15	0,21	0,20

Tableau VI-4: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe à la colle de peau animale.

			EPROUVETTES					
			Témoin			Viellies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
JAUNE d'ŒUF	ESO	mesures	56,72	40,93	37,54	57,16	27,69	22,10
			56,63	40,19	37,10	57,18	28,12	22,39
			56,68	40,68	37,47	57,30	27,91	22,08
			56,57	40,86	37,18	57,13	27,61	21,74
			56,72	40,49	37,62	56,74	27,59	22,43
			56,86	40,65	36,95	57,25	27,78	22,09
			57,04	40,60	37,00	57,15	27,79	21,64
			56,83	40,33	37,42	56,73	27,57	21,97
		moyenne	56,83	40,59	37,31	56,92	27,75	22,04
		écart moyen						
	ESPO	mesures	53,76	43,41	40,32	56,37	26,18	20,19
			53,98	43,67	40,22	56,55	26,07	20,03
			53,85	43,16	40,08	56,62	26,26	20,35
			53,92	43,24	39,75	56,39	26,40	20,14
			53,70	43,16	40,45	56,68	25,83	20,09
			54,03	43,59	40,44	56,30	26,49	20,06
			53,90	43,12	40,35	56,10	26,36	20,57
			53,59	43,02	40,17	56,33	26,21	20,15
		moyenne	53,91	43,37	40,15	56,48	26,09	20,28
		écart moyen	0,12	0,20	0,17	0,15	0,15	0,13
	ESCO	mesures	56,98	40,27	33,20	57,68	22,43	15,30
			57,46	40,10	33,58	58,28	22,58	15,98
			57,42	40,68	33,29	58,08	22,45	15,48
			56,85	40,58	33,17	57,71	22,72	15,67
			56,78	40,48	33,61	58,24	22,43	15,81
			56,96	40,26	33,09	58,20	22,38	15,25
			56,94	40,02	33,49	58,20	22,99	15,34
			57,34	40,59	33,79	58,27	22,69	15,77
		moyenne	57,12	40,33	33,42	57,96	22,76	15,65
		écart moyen	0,24	0,21	0,21	0,19	0,16	0,23

Tableau VI-5: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Minium - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe au jaune d'œuf.

VI.3.2. Blanc de Plomb

			EPROUVETTES					
			Témoin			Vieillies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
CHAUX	ESC	mesures	93,80	-0,01	1,11	92,48	0,19	3,73
			93,69	0,32	0,92	92,40	-0,03	3,32
			94,29	-0,15	0,74	91,96	0,35	3,05
			93,97	0,25	0,94	91,80	0,18	3,27
			94,37	0,21	1,34	92,02	-0,02	3,54
			94,37	0,15	1,33	92,45	0,52	3,11
			94,15	0,18	0,97	92,32	0,57	3,57
			94,41	0,19	1,27	92,52	-0,13	3,25
		moyenne	94,13	0,14	1,08	92,25	0,20	3,36
		écart moyen	0,23	0,11	0,19	0,24	0,21	0,19
	ESPC	mesures	95,09	-0,04	3,46	91,95	0,00	6,87
			95,74	-0,26	3,05	92,28	0,29	6,87
			95,14	-0,10	2,81	92,58	0,53	6,82
			95,56	0,31	3,17	92,59	0,06	6,81
			95,26	0,34	3,15	92,38	-0,19	7,03
			95,68	-0,22	3,37	92,63	0,50	7,12
			95,57	0,16	3,53	92,25	0,33	7,46
			95,16	0,12	2,79	91,90	0,42	7,33
		moyenne	95,40	0,04	3,17	92,32	0,24	7,04
		écart moyen	0,24	0,19	0,22	0,23	0,21	0,20
	ESCC	mesures	97,08	0,00	2,37	92,94	-0,09	5,99
			96,95	0,00	2,49	93,69	0,44	6,71
			96,88	0,06	2,44	93,47	0,44	6,06
			96,79	0,04	2,38	93,40	-0,26	6,28
			96,39	0,16	2,54	93,51	0,37	6,43
			96,70	0,12	2,54	93,25	0,15	5,98
			96,47	0,06	2,47	93,61	0,32	5,77
			96,60	0,13	2,44	92,46	-0,26	6,22
		moyenne	96,73	0,07	2,46	93,21	0,14	6,18
		écart moyen	0,19	0,05	0,05	0,31	0,26	0,23

Tableau VI-6: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Techniques à la chaux..

			EPROUVETTES					
			Témoin			Vieillies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
CHAUX	AF	mesures	92,89	0,34	1,89	91,23	0,19	5,75
			93,00	0,22	2,23	91,10	0,25	6,14
			93,26	0,31	1,64	91,00	0,07	5,80
			92,84	0,26	2,04	90,88	0,69	5,90
			92,80	0,20	2,26	91,21	0,68	6,15
			93,36	0,37	1,76	91,21	0,68	5,69
			93,21	0,23	1,86	91,03	0,24	6,15
			92,74	0,26	1,94	91,39	0,60	5,97
		moyenne	93,01	0,27	1,95	91,13	0,42	5,94
		écart moyen	0,20	0,05	0,17	0,13	0,24	0,16

Tableau VI-7: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la vraie fresque.

			EPROUVETTES					
			Témoin			Vieillies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
HUILE	ESH	mesures	90,89	-0,53	7,42	71,60	7,43	20,76
			90,68	-0,54	6,94	70,70	7,20	20,44
			90,50	-0,55	6,84	70,80	4,96	18,46
			92,20	-0,48	6,86	72,00	6,00	19,22
			90,20	-0,07	8,53	72,00	6,34	19,07
			90,00	-0,57	6,75	70,90	7,06	20,13
			90,70	-0,52	7,50	72,50	6,88	20,10
			91,00	-0,76	7,14	71,50	6,61	19,51
		moyenne	90,77	-0,50	7,25	71,50	6,56	19,71
		écart moyen	0,44	0,11	0,43	0,52	0,60	0,65
	ESPH	mesures	91,80	-0,31	14,20	55,50	8,36	26,70
			91,90	-0,72	14,30	55,30	8,00	25,60
			91,60	-0,55	12,50	55,90	9,20	28,10
			91,90	-0,57	14,30	55,40	7,20	25,50
			91,80	-0,85	15,30	55,40	8,56	27,80
			92,20	-0,66	14,40	55,80	9,14	27,70
			92,20	-0,90	15,70	55,20	8,52	26,60
			91,80	-0,66	12,90	55,80	8,24	26,70
		moyenne	91,90	-0,65	14,20	55,54	8,40	26,84
		écart moyen	0,15	0,13	0,75	0,22	0,45	0,77
	ESCH	mesures	91,60	-0,33	8,09	88,96	1,56	12,20
			91,90	-0,19	7,20	88,30	1,77	11,10
			92,30	-0,33	8,40	88,20	1,87	12,10
			92,70	-0,46	7,70	88,70	1,56	12,60
			90,75	-0,57	7,64	89,20	1,47	11,10
			91,40	-0,44	6,10	88,40	1,34	11,80
			92,90	-0,50	7,48	89,90	1,36	9,90
			91,50	-0,46	7,27	89,60	1,49	9,60
		moyenne	91,88	-0,41	7,49	88,91	1,55	11,30
		écart moyen	0,57	0,10	0,47	0,51	0,14	0,88

Tableau VI-8: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Techniques à l'huile.

			EPROUVETTES					
			Témoïn			Vieillies		
			L *	a*	b*	L *	a*	b*
COLLE DE PEAU	ESCoI	mesures	90,08	0,18	11,06	86,03	1,01	10,15
			90,38	-0,13	10,92	86,26	0,64	9,87
			90,28	-0,08	10,65	85,89	0,64	10,07
			89,97	0,12	10,88	85,80	1,29	10,38
			90,30	-0,53	10,78	85,80	1,26	9,65
			89,93	0,16	11,24	85,69	0,71	10,13
			90,29	-0,47	11,37	85,93	1,13	10,13
			89,98	-0,27	11,10	85,93	1,10	9,71
		moyenne	90,15	-0,13	11,00	85,92	0,97	10,01
		écart moyen	0,16	0,22	0,19	0,12	0,23	0,20
	ESPCoI	mesures	88,18	-0,51	9,29	84,21	1,28	10,63
			88,22	-0,43	9,17	84,02	1,23	10,95
			88,17	0,07	9,22	83,66	2,00	10,46
			87,83	-0,50	9,17	84,33	1,71	10,68
			87,75	0,03	9,27	84,25	1,43	10,48
			87,97	-0,57	9,33	84,31	1,75	11,19
			88,29	-0,53	9,01	84,26	1,74	10,89
			87,61	-0,29	9,19	84,11	1,71	10,94
		moyenne	88,00	-0,34	9,21	84,14	1,61	10,78
		écart moyen	0,21	0,21	0,07	0,16	0,22	0,21
	ESCCoI	mesures	89,72	-0,04	9,47	87,78	1,21	10,02
			89,81	0,00	9,76	87,65	1,57	10,29
			89,67	0,05	9,51	87,67	1,27	10,29
			89,73	-0,12	9,89	88,29	1,07	10,39
			90,36	-0,40	9,71	87,84	1,49	9,89
			89,96	-0,39	9,33	87,91	1,47	10,00
			90,40	-0,66	9,69	87,77	1,45	10,10
			89,86	-0,68	9,72	87,79	1,70	10,49
moyenne		89,94	-0,28	9,64	87,84	1,40	10,18	
écart moyen		0,23	0,25	0,15	0,13	0,17	0,18	

Tableau VI-9: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe à la colle de peau animale.

			EPROUVETTES					
			Témoïn			Vieillies		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
JAUNE D'ŒUF	ESO	mesures	86,40	-0,51	8,64	82,75	3,80	23,30
			89,80	-0,40	9,00	82,46	4,00	24,20
			90,10	-0,50	9,00	83,00	3,70	22,80
			90,70	-0,35	8,60	83,60	3,50	22,45
			89,80	-0,52	9,00	83,70	3,10	22,50
			90,20	-0,47	9,44	82,30	4,40	25,00
			90,10	-0,37	7,74	83,40	3,30	19,00
			89,70	-0,44	8,53	83,20	3,60	23,50
		moyenne	89,60	-0,45	8,74	83,05	3,68	22,84
		écart moyen	0,80	0,06	0,37	0,42	0,30	1,16
	ESPO	mesures	88,90	-0,44	11,70	86,10	2,15	18,60
			88,30	-0,53	11,60	85,70	2,05	18,50
			90,00	-0,35	12,10	86,00	2,00	18,70
			88,80	-0,20	12,40	85,90	2,50	19,05
			88,40	-0,30	12,30	85,50	2,30	18,90
			90,60	-0,30	12,40	86,70	1,80	17,60
			90,80	-0,16	12,60	86,60	1,90	17,80
			90,30	-0,40	12,00	85,20	2,30	18,90
		moyenne	89,51	-0,34	12,14	85,96	2,13	18,51
		écart moyen	0,91	0,10	0,29	0,39	0,19	0,40
	ESCO	mesures	90,44	-0,15	15,20	82,60	4,80	26,10
			91,00	-0,14	15,20	82,00	4,10	25,10
			91,00	0,10	15,44	81,10	2,60	20,60
			91,30	-0,10	15,60	84,70	2,90	22,20
			91,10	-0,10	15,30	82,80	3,20	22,60
			91,50	-0,07	15,60	82,30	3,10	22,00
			91,00	0,19	15,00	83,80	2,70	20,60
			90,80	-0,15	15,30	82,30	3,00	21,90
		moyenne	91,02	-0,05	15,33	82,70	3,30	22,64
		écart moyen	0,21	0,10	0,16	0,80	0,58	1,48

Tableau VI-10: Vieillissement artificiel en enceinte climatique d'éprouvettes peintes (test T9)- Blanc de Plomb - Relevé des mesures colorimétriques (espace CIE L*a*b*1976) à la surface des éprouvettes vieilles et témoin- Technique de la détrempe au jaune d'œuf.

VI.4. Annexe 4 Relevé des mesures colorimétriques par spectrophotométrie en réflectance diffuse sur l'éprouvette E3 (test T10 sous irradiation UV/Vis).

MESURES		Coordonnée chromatique	Blanc de plomb	Litharge	Massicot	Minium
AVANT LE TEST	1	L	97,08	81,07	89,71	67,37
		a	0,00	9,75	-1,96	44,22
		b	2,37	33,74	25,34	36,46
	2	L	96,79	80,53	86,32	68,38
		a	0,04	9,40	2,95	42,28
		b	2,38	31,77	27,72	32,16
	3	L	96,70	80,74	87,81	67,41
		a	0,12	9,86	0,72	45,07
		b	2,54	32,36	26,37	34,17
	moyenne	L	96,86	80,78	87,95	67,72
		a	0,05	9,67	0,57	43,86
		b	2,43	32,62	26,48	34,26
écart moyen	L	0,15	0,19	1,18	0,44	
	a	0,04	0,18	1,69	1,05	
	b	0,07	0,74	0,83	1,46	

ZONE NON IRRADIEE	1	L	82,70	80,90	89,90	68,40
		a	9,60	9,50	-1,90	44,40
		b	22,40	33,50	25,30	34,80
	2	L	82,00	80,60	86,00	69,00
		a	9,60	9,80	2,80	43,20
		b	25,10	31,60	27,60	33,70
	moyenne	L	82,35	80,75	87,95	68,70
		a	9,60	9,65	0,45	43,80
		b	23,75	32,55	26,45	34,25
	écart moyen	L	0,35	0,15	1,95	0,30
		a	0,00	0,15	2,35	0,60
		b	1,35	0,95	1,15	0,55

ZONE IRRADIEE	1	L	79,10	74,50	82,20	63,90
		a	11,20	12,50	6,00	53,30
		b	23,57	32,60	27,20	39,50
	2	L	79,20	74,50	82,70	65,22
		a	11,00	11,10	4,70	48,10
		b	24,70	32,60	31,70	39,10
	3	L	80,30	72,90	81,70	64,50
		a	11,00	12,80	6,70	45,90
		b	23,60	32,70	27,80	36,90
	moyenne	L	79,53	73,97	82,20	64,54
		a	11,07	12,13	5,80	49,10
		b	23,96	32,63	28,90	38,50
	écart moyen	L	0,51	0,71	0,33	0,45
		a	0,09	0,69	0,73	2,80
		b	0,50	0,04	1,87	1,07

Δ (AVANT/Zone irradiée)	L	-17,32	-6,81	-5,75	-3,18
	a	11,01	2,46	5,23	5,24
	b	21,53	0,01	2,42	4,24

Δ (AVANT/ Zone non irradiée)	L	-14,51	-0,03	0,00	0,98
	a	9,55	-0,02	-0,12	-0,06
	b	21,32	-0,07	-0,03	-0,01

Tableau VI-11: Vieillessement artificiel sous irradiation UV/Visible d'éprouvettes peintes (test T10)- Relevé des mesures colorimétriques et des écarts chromatiques ΔL^* , Δa^* , Δb^* (espace CIE $L^*a^*b^*$ 1976) à la surface de l'éprouvette E2 (avant irradiation; zone non irradiée pendant le test; zone irradiée).

VI.5. Annexe 5 : Aze S., Vallet J.-M., Grauby O. 2002: "Chromatic degradation processes of red lead pigment", Proceedings of the XIIIth ICOM Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22nd- 28th September 2002, pp. 549- 555.

VOL II

PUBLISHED IN THE 13TH TRIENNIAL MEETING RIO DE JANEIRO PREPRINTS 549

Abstract

Red lead was frequently employed as a pigment in paintings, especially in medieval wall-paintings. In unfavourable environmental conditions, a strong blackening of the pictorial layer occurs due to the instability of the pigment. In order to establish the causes and processes of this alteration, two kinds of aged samples were studied. Naturally aged samples were taken from an experimental wall-painting, executed in 1977 in a sheltered outer environment. Moreover, accelerated ageing tests were led on samples with an analogous preparation, using a climatic chamber. The samples were characterized using optical and electron microscopes (SEM and HRTEM), XRD, FTIR and EDS. The naturally aged sample had a darkened surface, due to the formation of plattnerite (black PbO_2) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). However, the artificial ageing test did not induce a mineralogical nor chromatic change of the pigment. A redox reaction process in aqueous environment is proposed to explain the oxidation of the pigment ($\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{PbO}$) to plattnerite.

Keywords

experimental wall-painting, artificial ageing, natural ageing, pigment oxidation, minium, red lead, plattnerite

Chromatic degradation processes of red lead pigment

Sébastien Aze* and Jean-Marc Vallet

Laboratoire du Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine
21 rue Guibal
F-13003 Marseille, France
Fax: +33 4 91 08 88 64
E-mail: saze@caramail.com

Olivier Grauby

Centre de Recherche sur le Mécanismes de Croissance Cristalline
Campus de Luminy
Marseille, France

Introduction

Minium, also called red lead, is an inorganic compound (Pb_3O_4) that has been manufactured and employed as a pigment since antiquity. It was frequently used in mediaeval wall-paintings (Domenech-Carbó et al. 2000, Edwards 1999), on polychromatic sculptures (Cam and Fan 2000), for making woodblock prints (Walsh et al. 1997) and occasionally on easel paintings.

The alteration phenomenon of this pigment, already described by Cennino Cennini in 1437, can be seen in many artworks where minium was employed by the artist or by restorers. The pigment's instability generally induces the blackening of the pictorial layer, which is especially strong on wall-paintings (Fitzhugh 1985). The transformation of minium to plattnerite (PbO_2) or galena (PbS) was described in several studies (i.e. Carlyle and Townsend 1990, Hwang et al. 1993, Petushkova and Lyalikova 1986). However, the mechanisms of these alterations are still misunderstood. In order to propose a non-invasive and specific method for the conservation of the relevant artworks, experimentally aged samples were studied.

Experiment

Two complementary experimental approaches were chosen to characterize the chromatic alterations of minium. On the one hand, the study of natural ageing was possible through the analysis of an experimental mural; on the other hand, artificial ageing tests were carried out on experimental wall-paintings, using a climatic chamber.

The study of natural ageing process of minium-containing paintings was carried out on a sample taken from an experimental wall-painting executed in a sheltered outdoor environment in 1977, for the Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (Paris). Applied with several painting techniques,¹ different pigments² were used to make this wall-painting, in order to study their stability. However, this study only deals with red lead, applied with various lime techniques. The experimental wall-painting was created by covering a limestone support with mortar and limewash, and the minium was applied with water. A 3 cm × 3 cm sample was taken from the bottom of the wall in 1999. Moreover, artificial ageing tests were carried out in other test areas, using a climatic chamber. These test areas consisted of prismatic calcareous supports (10 cm × 10 cm × 3 cm), on which the main classical wall-painting techniques were reproduced using commercial minium pigment. In particular, a test area with the same technique as the naturally aged wall-painting was studied as a reference. The pigment was mixed with slaked lime and water, then applied on a dry lime mortar. When dry, the samples were put into a Vötsch VT4034 climatic chamber, controlled by Simpati software (version 1.24).

*Author to whom correspondence should be addressed

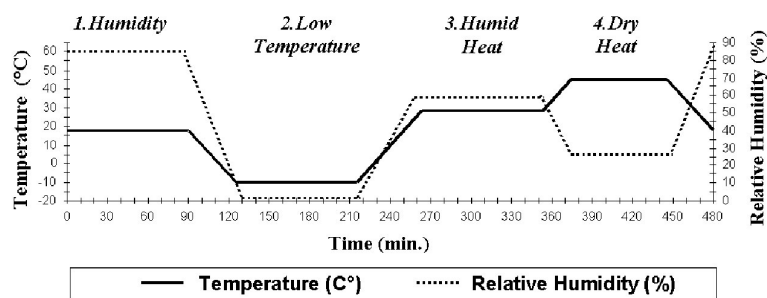


Figure 1. Temperature and relative humidity variations during an eight-hour accelerated ageing cycle adopted to re-create the natural ageing of minium

The artificial ageing protocol, based on temperature and high relative humidity (RH) variations in presence of oxygen, was chosen to reproduce the climatic changes in the Cathedral of Aix-en-Provence, so that could be considered as characteristic of Mediterranean weather (Vallet, unpublished data). It consists of a sequence of 350 cycles of eight hours, each one corresponding to a series of different drastic conditions such as: humidity (RH of 85% and 18°C); low temperature (RH of 0% and -10°C); humid heat (RH of 60% and 30°C); and dry heat (RH of 25% and 45°C; Figure 1).

For the study of the pictorial surface, the samples were examined with a reflected light microscope (Olympus BX60, $\times 50$, $\times 100$, $\times 200$, $\times 500$). Thin cross-sections (30 μm) were made from paint samples and observed with transmitted light. The samples were imbedded in epoxy resin, then cut and polished with alumina powder.

A crystallographic characterization was carried out, both on solid and powder samples, using a Philips X'Pert Pro diffractometer. X-ray diffractograms between 10° and 70° (2θ) were collected in steps of 0.02° (2θ) with an integration time of 2 s, using Cu-K α radiation (wavelength 0.154056 nm). The crystal identification was realised both with the PCPDFWIN software (2.02 version), using the JCPDF-ICDD database, and by comparison with experimental diffractograms obtained from either laboratory-grade products or commercial pigments.³

In addition, both the pure substances and micro paint samples were analyzed with a Fourier transform infrared spectrometer (Perkin Elmer Spectrum 2000). For each sample, a 13 mm KBr die was made with a 1/150 ratio. Spectra were collected in transmission mode between 4000 and 400 cm^{-1} with 4 cm^{-1} steps. Spectroscopic characterization was carried out by comparison with bibliographic references (McDevitt and Baun 1964, White 1971) or experimental data.

In order to locate the compounds identified by XRD and FTIR, cross-sections and raw samples were studied with a JEOL 6320F scanning electron microscope combined with an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. Further analyses were performed on thin cross-sections using a JEOL 2000FX high-resolution transmission electron microscope.

Results

Natural ageing

After five years of natural ageing, a significant chromatic change on the experimental wall-painting was reported (Dangas 1982). It was described then as a deep blackening of the pictorial layer. Indeed, the surface of the sample taken from this painting had turned from the original orange-reddish to black. When the surface was scraped, the colour of the powder was closer to red-brownish. Microscopic observations showed the presence of white crystals in the depressions created by the brush strokes, whereas some of the protuberances were a reddish colour.

Cross-sections show a stratigraphy of four layers (Figure 2), which can be described as follows, from the support to the surface:

- a white layer corresponding to the lime mortar

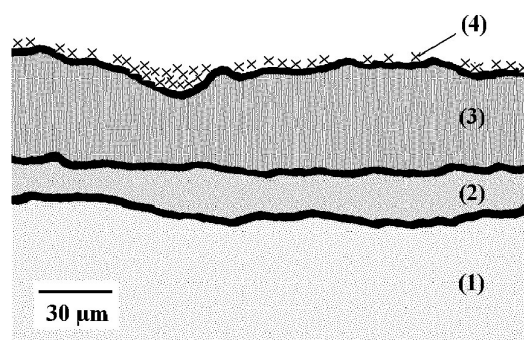


Figure 2. Stratigraphy of a naturally aged sample, deduced from optical microscopic observations of a cross-section

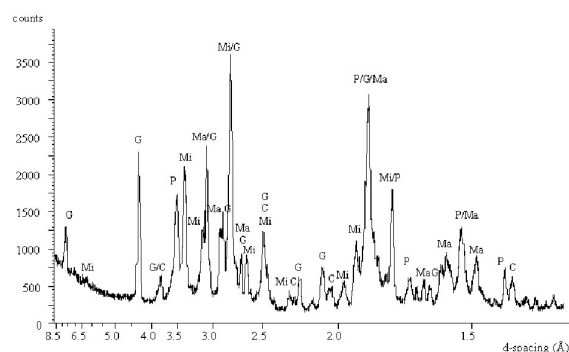


Figure 3. X-ray diffractogram of a naturally aged sample, showing the presence of plattnerite (P), minium (Mi), gypsum (G), massicot (Ma) and calcite (C)

- a well defined reddish layer (10 to 20 μm)
- an heterogeneous dark layer consisting of brown and black grains (30 to 80 μm)
- a discontinuous superficial white layer (1 to 5 μm).

The global crystallographic analysis of the surface (Figure 3) shows the presence of plattnerite (black lead (IV) oxide, PbO_2), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), red lead (Pb_3O_4), massicot (PbO -orthorhombic) and calcite (CaCO_3) (Table 1).

IRTF analysis of superficial micro-samples (Figure 4) confirms the presence of gypsum, calcite and minium. The main bands obtained from the pure references are present in the naturally aged sample absorption spectrum (Table 2). Furthermore, a similar spectrum was obtained with a mixture of pure substances, which was composed of 0.5 mg calcium carbonate (calcite), 0.4 mg calcium sulphate (gypsum), 0.1 mg minium and 0.1 mg plattnerite. On the naturally aged sample spectrum, three weak additional bands could be attributed to a small amount of lead sulphate (anglesite PbSO_4), if we refer to White (1971). Since lead (IV) oxide has

Table 1. Intense X-ray diffraction peaks (d -spacing, \AA) obtained for the naturally aged massive sample and some reference substances (minium, massicot, plattnerite: experimental data; gypsum and calcite: data from JCPDS-ICDD database, resp. N. 33-0311 and 85-1108)

AGED SAMPLE	Minium	Massicot	Plattnerite	Gypsum	Calcite
7.621				7.630	
6.271	6.237	5.893			
4.302				4.283	
3.825				3.799	3.847
3.463			3.449		
3.375	3.384				
3.126	3.118				
3.070		3.067		3.065	
2.901		2.946		2.873	3.029
2.800	2.789			2.789	
2.696		2.744		2.685	
2.643	2.639				
2.583	2.568				
2.498				2.495	2.490
2.459			2.451		
2.260	2.265	2.377	2.409		2.280
2.228				2.219	
2.085		2.008		2.086	2.090
1.969	1.968				
1.913	1.919				1.907
1.890	1.889			1.900	
1.860			1.854	1.879	1.870
		1.850	1.835	1.811	
		1.797		1.778	
1.754	1.758	1.724	1.739		
		1.640	1.679	1.621	1.601
1.557		1.534	1.555		
1.515		1.514	1.513		1.522
1.472		1.474	1.475		1.437
1.382			1.389		
1.150			1.267		1.151

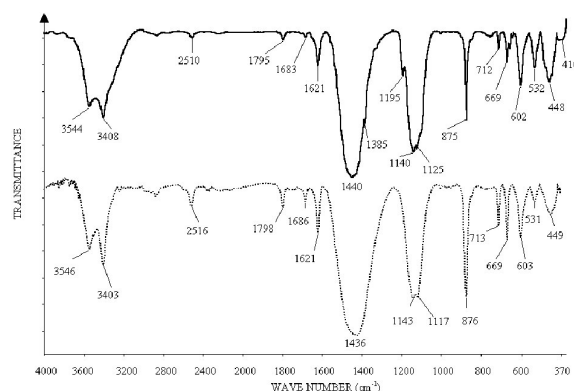


Figure 4. Fourier-Transform Infrared spectra of a naturally-aged sample (higher, continuous line) compared with a mixture of pure substances: minium 0.1 mg, plattnerite 0.1 mg, calcite 0.5 mg, gypsum 0.5 mg (lower, dotted line)

Table 2. Infrared absorption bands (wave numbers, cm^{-1}) of a naturally aged sample and of a mixture of substances (minium 0.1 mg, platnerite 0.1 mg, calcite 0.5 mg, gypsum 0.5 mg), compared with pure substances absorption bands

AGED SAMPLE	Mixture	Minium	Gypsum	Massicot	Calcite
3544	3546		3549		
3408	3403		3404		
2510	2516				
1795	1798				
1683	1686		1681		
1621	1621		1618		
1541	-				1549
1440	1436				1432
					1415
1385	-				
1195	-				
1140	1143		1142		
1125	1117		1131-1118		1088
1004	-		1006-1000		
875	876				879
758	-				
712	713				714
669	669		669		684
658	-	650			
644	-				
602	603		602		
530	531	525	492	500	
448	449	445			
410	-		413		
		380		377	387
		320		300	

no absorption band in the 700–250 cm^{-1} region (McDevitt and Baun 1963), its presence could not be validated by this method.

Gypsum crystals were spotted by SEM/EDS, both inside the black layer and in the surface hollows, but not in the reddish layer. The superficial gypsum crystals displayed an irregular morphology and some varied sizes (1 to 10 μm); the crystals within the black layer were more regular, stick-shaped, and from 0.5 to 1 μm long. Plattnerite crystals were also visible. They were prismatic with straight outlines and acute angles. Their length was quite variable, from 1 to 5 μm , but globally higher than the minium crystals from the red layer.

Artificial ageing test

At the end of the artificial ageing test no colour change appeared on minium samples. Furthermore, no transformation of the minium pigment was detected by XRD or FTIR. Trilead tetroxyde (Pb_3O_4) and massicot (orthorhombic PbO) were found both in the aged and non-aged samples, just as in the pure commercial and laboratory-grade minium. The mineral brucite [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] was also detected as a component of the mortar. It was identified by XRD and IRTF in the slaked lime

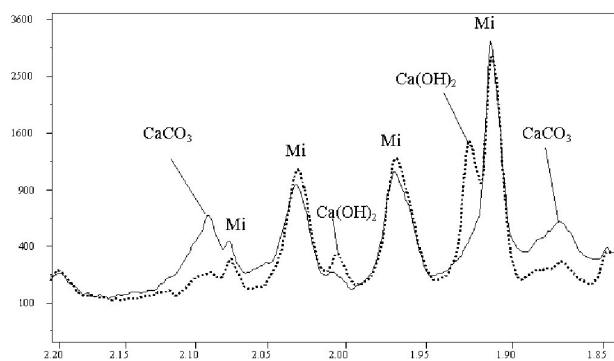


Figure 5. X-ray diffractogram of a non-aged sample (dotted line) and artificially aged sample (continuous line), showing the evolution and concentration of calcite (CaCO_3) and slaked lime (Ca(OH)_2)

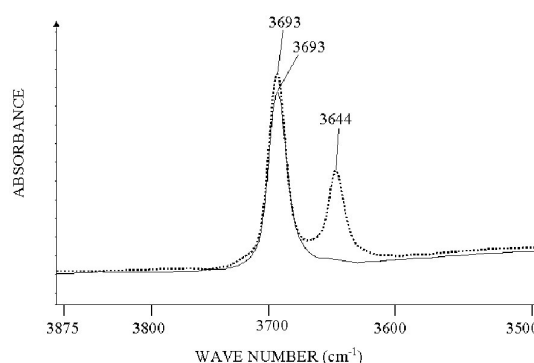


Figure 6. Fourier-Transform Infrared spectra of a non-aged sample (dotted line) and artificially aged sample (continuous line), OH- stretching frequency range ($3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$)

that was employed for making the samples. Nevertheless, the analyses carried out in identical experimental conditions displayed a chemical modification of the samples during the ageing test. Both XRD (Figure 5) and FTIR (Figure 6) analyses showed that the amount of slaked lime (Ca(OH)_2) decreased, while the amount of calcium carbonate (CaCO_3 , calcite) increased.

Discussion

The blackening of the paint layer was described for the first time after a five-year ageing period. Micro-samples and cross-sections microscopic analyses showed that this alteration was caused by the formation of a superficially deteriorated layer, which was composed of plattnerite (PbO_2), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), massicot (orthorhombic PbO), minium (Pb_3O_4) and anglesite (PbSO_4).

Both minium and massicot seemed to be residues in the original paint layer. Observations of the stratigraphy showed that the lower part of the pictorial layer was still intact. Crystallographic and molecular analyses revealed that it is composed of minium and massicot, just as both pure pigment and laboratory-grade red lead are.

Plattnerite and anglesite appeared superficially during the natural ageing period. They can consequently be considered to be characteristic of the main alteration phases, since they develop from the minium pigment. Besides, no gypsum was used to make the experimental wall-painting, and its deposit on the sample is considered to be unlikely. Hence, it appears to be another alteration phase.

The formation of plattnerite corresponds to the oxidation of lead (II) atoms to the (IV) valence state. The lead (II) atoms can originate from trilead tetroxide (Pb_3O_4), the formula of which was written by Terpstra et al. (1996) as $(\text{Pb}^{\text{III}}\text{O})_2(\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2)$. Moreover, red lead always contains amounts of lead monoxide, in variable proportions depending on the manufacturing process (Blair 1998), which could be degraded according to a similar process. Lead monoxides (litharge and massicot) are formed on pure lead in ambient atmospheric conditions. Nevertheless, they tend to be transformed into more stable forms, depending on the environment (Graedel 1994). Thermodynamic data suggest that both lead monoxides and trilead tetroxide may react with air and oxidize into plattnerite. The free energies of oxidation of litharge (reaction 1), massicot (reaction 2) and Pb_3O_4 (reaction 3) are, respectively, about -27.4 kJ/mol , -25.4 kJ/mol and -46.8 kJ/mol (data taken from the Alberta University Chemistry Data Tables, given at 25°C , under standard atmospheric pressure).

- (1) $\text{tetra-PbO} + 1/2\text{ O}_2 = \text{PbO}_2$
- (2) $\text{ortho-PbO} + 1/2\text{ O}_2 = \text{PbO}_2$
- (3) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 3\text{ PbO}_2$

These data, nevertheless, do not take into account either kinetic factors or influences of real environments. As written by Graedel (1994), plattnerite can be formed spontaneously only in highly basic conditions. Indeed, the +IV valence state of lead is stable in certain conditions, characterized by a high potential and a low acidity. These conditions are usually not satisfied in normal atmospheric ambiances. A low acidity, however, could be reached because of the strong alkalinity of the slaked lime from the mortar and pictorial layer. This argument could explain the special fragility of minium-containing frescoes (Fitzhugh 1985), and, for instance, the quick degradation of minium on the experimental wall-painting. Furthermore, formation of plattnerite seems more important in the depressions on the surface, which suggests that condensation plays a significant role. Actually, the degradation of red lead pigment seems more likely through an aqueous redox process rather than a direct transformation of crystalline matter.

The presence of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and anglesite (PbSO_4) in the pictorial layer reveals a high concentration of sulphate forms during the natural ageing. As written by Marani et al. (1994), this condition is necessary for the formation of lead sulphates, like anglesite or lanarkite ($\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$).

Two origins of the gypsum are envisaged: on the one hand, sulphur dioxide (SO_2), which is a common atmospheric pollutant, can have reacted with the raw materials ($\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{PbO}$) and $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$, to form, respectively, anglesite and gypsum; on the other hand, sulphate ions can have been brought from the ground by capillary action. This phenomenon, which is responsible for many damages on frescoes, was described by Rosch and Schwarz in 1993.

The results of the artificial ageing test rest in the acceleration of the carbonation process of slaked lime from the samples. Indeed, no calcium hydroxide remained in the samples after the accelerated ageing test. Therefore, the protocol has actually produced an ageing effect.

According to the XRD and IRTF analyses, no transformation of minium pigment was induced by humidity and temperature variations inside the climatic chamber. The conditions were obviously not sufficient to induce the formation of plattnerite. Among the possible explanations, one can note that the medium alkalinity decreased significantly because of the above-mentioned phenomenon. On the other hand, an additional parameter, such as light, may have been necessary to induce the transformation.

Conclusion

The study of a naturally aged experimental wall-painting allowed us to establish a set of complementary analytic methods. Both the nature and structure of the alteration could be determined.

The blackening of the pictorial layer appeared after five years and was caused by the transformation of the pigment into plattnerite (black PbO_2). Microscopic observations, with optical and electronic microscopes, showed that this phase appeared on the surface, especially in the hollows of the pictorial surface. It was deduced that the oxidation process was influenced by the condensation and required a local dissolution of the pigment crystals.

The ageing simulation test did not induce any transformation of minium pigment in the experimental paint samples. Relative humidity and temperature variations, however, had an ageing effect on the fresh lime coat. This shows that a further parameter is necessary to cause minium oxidation.

Notes

- 1 Four different techniques were reproduced on the wall along vertical bands (10 cm × 200 cm). In the first technique, the pigments were applied directly on the fresh mortar, as in the fresco technique. In the second technique, a fresh whitewash was applied to wet mortar before the pigments were applied. In the third technique, the dry mortar was moistened before applying the limewash. Finally, a secco painting was created by mixing an organic binder (rabbit skin glue) with the pigments, which were applied to a re-wet limewash. For each technique, two kinds of lime were used, hydrated lime and slaked lime putty, as both of these limes were traditionally used.
- 2 Four classical ancient pigments were studied: yellow ochre, red ochre, green earth and minium.

- 3 Laboratory-grade reference compounds were supplied by Prolabo: for minium: lead (II, IV) oxide, 70% Pb_3O_4 and 30% PbO ; for massicot: lead (II) oxide, 98% PbO ; for plattnerite: lead (IV) oxide Normapur, 98% PbO_2 . Commercial pigments (minium, litharge, massicot) were supplied by the Laverdure Company (Paris).

References

- Blair, T L, 1998, 'Lead oxide technology – past, present, and future' *Journal of Power Sources* 73, 47–55.
- Cam, D and Fan, J, 2000, 'Antique Chinese Paintings studied by LM, SEM and Microanalysis' *European Microscopy and Analysis*, 19–20.
- Carlyle, L and Townsend, J H, 1990, 'An investigation of lead sulphide darkening of nineteenth century painting material', UKIC and the Tate Gallery: Dirt and pictures separated Conference, 40–43.
- Dangas, I, 1982, 'Différentes altérations susceptibles d'affecter les peintures murales- Tests et relevés sur murs expérimentaux au CSTB (Champs-sur-Marne)', Internal report for the Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (Paris).
- Domenech-Carbó, A, Domenech-Carbó, M T, Moya-Moreno, M, Gimeno-Adelantado, J V and Bosch-Reig, F, 2000, 'Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry' *Analytica Chimica Acta* 407, 275–289.
- Edwards, H G M, Farwell, D W, Newton, E M and Perez, F R, 1999, 'Minium- FT-Raman non-destructive analysis applied to an historical controversy' *The Analyst* 124, 1323–1326.
- Fitzhugh, E W, 1985, 'Red lead and minium' in *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. 1*, National Gallery of Arts Ed., Oxford University Press, 109–139.
- Graedel, T E, 1994, 'Chemical Mechanisms for the Atmospheric Corrosion of Lead' *Journal of the Electrochemical Society* 141(4), 922–927.
- Hwang, I, Inaba, M and Sugisita, R, 1993, 'Discoloration of Lead Containing Pigments in Paintings' *Scientific Papers on Japanese Antiques and Art Crafts* 38, 10–19.
- Marani, D, Macchi, G and Pagano, M, 1994, 'Lead precipitation of sulphate and carbonate: testing of thermodynamic predictions' *Wat. Res.* 29(4), 1085–1092.
- McDevitt, N and Baun, W L, 1963, 'Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700–240 cm^{-1})' *Spectrochimica Acta* 20, 799–808.
- Petushkova, J P and Lyalikova, N N, 1986, 'Microbiological degradation of lead-containing pigments in mural paintings' *Studies in Conservation* 31, 65–69.
- Rosch, H and Schwarz, H J, 1993, 'Damage to frescoes caused by sulphate-bearing salts: where does the sulphur come from?' *Studies in Conservation* 38, 224–230.
- Terpstra, H J, de Groot, R A and Haas, C, 1996, 'The electronic structure of the mixed valence compound Pb_3O_4 ' *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58, 561–566.
- Walsh, J, Berrie, B and Palmer, M, 1997, 'The Connoisseurship Problem of Discoloured Lead Pigments in Japanese Woodblock Prints', London: IPC Conference Papers, 118–124.
- White, W B, 1971, 'The infrared spectra of minerals' in V C Farmer (ed.), *Mineralogical Society Monograph*.

Bibliographie

1. AFNOR- Agence Française de Normalisation- Cahier T36-003 (pigments)- Dictionnaire des pigments et matières de charge, 1988.
2. Ahmed M.A.K., Fjellvåg H., Kjekshus A. 2002: «On synthesis, structure, and thermal stability of mercury and lead sulfates and oxides sulfates», *Thermochimica Acta* 390, pp. 113-121.
3. Andronic L.S., Hill R.H. 2002: «The mechanism of the photochemical metal organic deposition of lead oxide films from thin films of lead(II) ethylhexanoate», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* N°5961, pp. 1-7.
4. Arnold A. 1995: «Evolution des sels solubles dans l'altération et la conservation des monuments», cours international sur la pierre des monuments et son environnement, Centro Universitario Europeo Per I Beni Culturale, Ravello (Italie), pp. 195-214.
5. Atelier du peintre (I'), Dictionnaire des termes techniques, Ed. Larousse Références.
6. Barba C., San Andrés M., Peinado J., Baez M.-I., Baldoneado J.-L. 1995: «A note on the characterization of paint layers by Transmission Electron Microscopy», *Studies in Conservation* 40, pp. 194-200.
7. Barnes G.L., Davis A.P.: «Dissolution of lead paint in aqueous solutions», *Journal of Environmental Engineering*, July 1996, pp. 663-666
8. Barruel G. 1857: «Traité de chimie technique appliqué aux arts, à l'industrie, à la pharmacie et à l'agriculture », Tome troisième, Ed. Didot frères, Paris, 613 p.
9. Bearat H. 1995: «Les pigments à base de plomb en peinture murale romaine», *Conservation et restauration des biens culturels, Actes du congrès LCP 1995*, Montreux, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, pp. 547-555.
10. Béguin A. 2001 : « Minium », in : *Dictionnaire Technique de la Peinture pour les Arts, le Bâtiment et l'Industrie*, Ed. Béguin l'Estampe, Vol. II, pp. 856-859.
11. Bersani D., Antonioli G., Lotici P.P., Casoli A. 2003: «Raman investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century», *Spectrochimica Acta Part A* 59, pp. 2409-2417.
12. Blair T.L. 1998: «Lead oxide technology- Past, present, and future», *Journal of Power Sources* 73, pp. 47-55.
13. Boden D.P. 1998: «Improved oxides for production of lead/acid batteries», *Journal of Power Sources* 73, pp. 56-59.
14. Bollingtoft P., Christensen M.C. 1993: «Early Gothic Wall Paintings : An investigation of Painting Techniques and Materials of 13th-century Mural Paintings in a Danish Village

- Church», ICOM Committee for Conservation – 10th Triennial Meeting, Washington DC, pp. 531-535.
15. Bouvaist J., Weigel D. 1970: «Sesquioxyde de Plomb, Pb_2O_3 . I. Détermination de la Structure», *Acta Crystallographica A* 26, pp. 501-510.
 16. Boutarfaia A. 2000: «Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in $Pb(Zn, Ti)O_3$ - $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$ ceramics», *Ceramics International* 27, pp. 91-97.
 17. Brandon N.P., Kelsall G.H., Yin Q. 2001 : «Simultaneous Recovery of Lead and Lead Dioxide from Battery Effluents», 200th Electrochemical Society Meeting, San Francisco, 2-7 September 2001, *Proc. Electrochem. Soc.*, Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment, *Electrochem. Soc.*, N.J., 2001, 17 p.
 18. Brill R.H., Felker-Dennis C., Shirahata H., Joel E.C. 1993: «Lead isotopes analyses of some Chinese and Central Asian pigments», *Conservation of Ancients Sites of the Silk Road, Proceedings of an International Conference on the Conservation of Grotto Sites*, The Getty Institute of Conservation, Los Angeles, pp. 369-378.
 19. Brimblecombe P., Sabbioni C. 2003: «Climate change-Causes of climate change, impact on the man-made environment and damage effects», *Cultural Heritage Protection in a Sustainable Society*, EC Advanced Study Course Technical Notes, www.ucl.ac.uk/sustainableheritage/learning/asc2/participants/MD_Tech_Notes.pdf, 17 Janvier 2005, 14h.
 20. Broeck J. Van den 1969: «Optical lattice vibrations and dielectric constant of tetragonal lead monoxide», *Phillips Research Reports* 24, pp. 119-130.
 21. Bruni S., Cariati F., Casadio F., Toniolo L. 1999 : «Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies», *Spectrochimica Acta Part A*, 55, pp. 1371-1377.
 22. Bruni S., Cariati F., Casadio F., Guglielmi V. 2001 : «Micro-Raman identification of the palette of a precious XVI century illuminated Persian codex», *Journal of Cultural Heritage* 4, pp. 291-296.
 23. Burgio L., Ciomartan D.A., Clark R.J.H. 1997: «Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artefacts by Raman microscopy: applications to the study of three German manuscripts», *Journal of Molecular Structure* 405, pp. 1-11.
 24. Burgio L., Clark R. J. H., Firth S. 2001a: «Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO_2), of lead pigments and of their degradation products», *the Analyst* 126, pp. 222-227.
 25. Burgio L., Melessanaki K., Doulgeridis M., Clark R.J.H., Anglos D. 2001b: «Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy», *Spectrochimica Acta Part B* 56, pp. 905-913.
 26. Cam D., Fan J. 2000: «Antique Chinese Paintings studied by LM, SEM and Microanalysis», *European Microscopy and Analysis*, pp. 19-20.

27. Camuffo D., Sturaro G. 2002: «Microclimate in churches during winter heating and risks to artwork conservation», *Madess (Microelectronics and Cultural Heritage)* pp. 32-44.
28. Carlyle L. 1999: «Paint dryers discussed in 19th-century British oil painting manuals», *Journal of the American Institute for Conservation* Vol. 38, N°1, pp. 69-82.
29. Cennini, Cennino fin XIV^{ème}-début XV^{ème} s. : «Il Libro dell'Arte», traduction C. Déroche, Ed. Berger-Levrault (1991), 408 p.
30. Chao S., Huang Y.-F., Chen Y. C., Yan L. 1990: «Multiple phase change of lead oxide film for optical storage», *Journal of Physics D: Applied Physics* 23, pp. 955-958.
31. Chen T.T., Dutrizac J.E. 1996: «The mineralogical characterization of lead-acid battery paste», *Hydrometallurgy* 40, pp. 223-245.
32. Ciomartan D.A., Clark R.J.H., McDonald L.J., Odlyha M. 1996: «Studies of the thermal decomposition of basic lead (II) carbonate by Fourier-transform Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and thermal analysis», *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions*, pp. 3639-3645.
33. Clark R.J.H., Gibbs P.J. 1998: «Analysis of 16th century Qazwini Manuscripts by Raman Microscopy and Remote Laser Raman Microscopy», *Journal of Archaeological Science* 25, pp. 621-629.
34. Clarke J.R., Greene J.E. 1980: «Reactively evaporated photoconductive PbO: phase transformations induced by water vapour», *Thin Solid Films* 66, pp. 339-349.
35. Coupry, C. 2000: «Application of Raman microspectrometry to art objects», *Analisis* Vol. 28 N° 1, pp. 39-46.
36. Dangas I. 1982: «Différentes altérations susceptibles d'affecter les peintures murales-tests et relevés sur murs expérimentaux, au C.S.T.B., Champs/Marne», *Rapport interne au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne)*, 32 p.
37. Daniilia S., Sotiropoulou S., Bikiaris D., Salpistis C., Karagiannis G., Chrysoulakis Y., Price B.E., Carlson J.H. 2000: «Panselino's Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination», *Journal of Cultural Heritage* 1, pp. 91-110.
38. Davidson R.S., Willsher C.J. 1981: «The Light Induced Blackening of Red Mercury (II) Sulphide», *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* Issue 3, pp. 833-835.
39. Deb N., Baruah S.D., Sarma N.S., Dass N.N. 1999: «Synthesis, characterization and thermal decomposition kinetics of barium(II)-bis(oxalato)barium(II)dihydrate and lead(II)bis(oxalato)lead(II)monohydrate», *Thermochimica Acta* 329, pp. 129-139.
40. Delamare F., Guineau B. 1999: «Les matériaux de la couleur», Ed. Gallimard, 160 p.
41. Delqué M. 2001: «Décoloration des peintures murales à base de blanc de plomb- Etude expérimentale sous vieillissement climatique», *Mémoire de DESS "Matériaux:*

- Elaboration, caractérisation et traitements de surface", Université Paul Sabatier Toulouse 3, 93 p.
42. Domenech-Carbó A., Domenech-Carbó M.T., Gimeno-Adelantado J.V., Moya-Moreno M., Bosch-Reig F. 2000a: «Voltammetric identification of Lead (II) and (IV) in Mediaeval Glazes in Abrasion-modified Carbon Paste and polymer-film Electrodes. Application to the study of Alterations in Archaeological Ceramic», *Electroanalysis* 12 N°2, pp. 120-127.
 43. Domenech-Carbó A., Domenech-Carbó M.T., Moya-Moreno M., Gimeno-Adelantado J.V., Bosch-Reig F. 2000b: «Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry», *Analytica Chimica Acta* 407, pp. 275-289.
 44. Dubus M., Aucouturier M., Colinart S., Dran J.-C., Gunn M, May R., Moignard B., Salomon J., Walter P., Colson I., Laurent A.M., Leroy M. 2000: «Evaluation de la corrosion du plomb aux archives nationales de France », *Proceedings of the XIIIth ICOM Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22nd-28th September 2002*, pp.851-859.
 45. Dumas J.-B. 1844: «Fabrication du Minium et du Plomb de chasse », *Traité de chimie appliquée aux Arts, Chapitre XVIII*, Ed. Bechet jeune, Paris, pp. 562-571.
 46. Edwards H.G.M., Farwell D.W., Newton E.M., Perez F.R. 1999: «Minium ; FT-Raman non-destructive analysis applied to an historical controversy», *Analyst* 124, pp. 1323-1326.
 47. Faivre R., Weiss R. 1963: «Composés du Plomb et de l'Oxygène », in : *Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome VIII, 3^e fascicule*, Ed. Masson et Cie, pp 469-803.
 48. Feng Q., Zhang X., Ma X., Ling Y. 1998a: «Studies on microbial factor on colour change on Dunhuang mural III. Effect of cladosporium sp. on colour-change of red lead in the surface of mural», *Acta Microbiologica Sinica*, 38 (5), pp. 371-375 (*en chinois*)
 49. Feng Q., Zhang, X., Ma X. Ling Y. 1998b: «Study of the physiological characteristics of a strain which can change the colour of red lead on Dunhuang mural», *Acta Microbiologica Sinica Vol 38, N°6*, pp. 454-460 (*en chinois*)
 50. Feng Q., Zhang, X., Ma X. 1999: «Effects of microbes on colour changes of red lead in murals», *Journal of General Applied Microbiology* 45, pp. 85-88.
 51. Fitas R., Chelali N., Zerroual L., Djellouli B. 2000: «Mechanism of the reduction of α - and β -PbO₂ electrodes using an all-solid-state system», *Solid State Ionics* 127, pp. 49- 54.
 52. Fitzhugh E.W. 1985: «Red lead and minium», *Artists' Pigments : A Handbook of their history and Characteristics, Vol. 1*, Ed. National Gallery of Arts, Oxford University Press, pp. 109-139.
 53. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Terskikh V.V., Dybovski C., Neue G., Perry D.L. 1999: «²⁰⁷Pb NMR of minium, Pb₃O₄: evidence for the [Pb₂]⁴⁺ ion and possible relativistic effects in the Pb-Pb bond», *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 15, pp. 103-107.

54. Gasnier M., Albert M., Derouet J., Beaury L. 1995 : «Ultrasonic Effects on Various Oxides and Ceramics : Macro- and Microscopic Analyses», *Journal of Solid State Chemistry* 115, pp. 532-539.
55. Genton Y. 2002: «Caractérisation du vieillissement des peintures murales au blanc de plomb», Mémoire de DESS "Matériaux: Elaboration, caractérisation et traitements de surface", Université Paul Sabatier Toulouse 3, 96 p.
56. Giacobini C. 1965: «Problems of Microbiology in Mural Paintings», *Bolletino Istituto Centrale di Restauro*, pp. 83-103.
57. Giguère P.A. 1975: Peroxyde d'hydrogène, polyoxydes d'hydrogène, in: *Compléments au Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 4, Ed. Masson et Cie.
58. Giovannoni S., Matteini M., Moles A. 1990: «Studies and developments concerning the problems of altered lead pigments in wall paintings», *Studies in Conservation* 35, pp. 21-25.
59. Graedel T.E. 1994: «Chemical Mechanisms for the Atmospheric Corrosion of Lead», *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 141, N° 4, pp. 922-927.
60. Grisafe D.A., White W. 1964: «Phase relations in the system PbO-CO₂ and the decomposition of cerussite», *The American Mineralogist* 49, pp. 1184-1198.
61. Grugeon-Dewaele S., Laruelle S., Torcheux L., Tarascon J.-M., Delahaye-Vidal A. 1998: «Lead-Acid Cells Through Control of the Basic Lead Sulfate Precursor», *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 145, N° 10, pp. 3358-3365.
62. Hill R.J. 1985: «Refinement of the structure of Orthorhombic PbO (Massicot) by Rietveld Analysis of Neutron Powder Diffraction Data» *Acta Crystallographica* C41, pp. 1281-1284.
63. Hwang I., Inaba M., Sugisita R. 1993: «Discoloration of Lead Containing Pigments in Paintings», *Scientific Papers on Japanese Antiques and Art Crafts*, N° 38, pp. 10-19 (*en japonais*).
64. Iakobashvili I. 2001: «Materials and Methods of execution of early mediaeval murals in Upper Svaneti (10-11 cc)», www.opentext.ge/art/swaneti.htm, 8 novembre 2004, 14h.
65. Kamori O., Yamagushi N., Sato K. 1967: «Infrared absorption spectra of metal oxides», *Japan Analyst* 16, pp. 1050-1055 (*en japonais*).
66. Kontozova V., Godoi R., Godoi A.F., Joos P., Van Grieken R 2002: «Characterisation Of Air Pollutants In Museum Showcases», *Proceedings of the 7th International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostic and Conservation of Cultural and Environmental Heritage*, 2-6 June 2002, Antwerp, Belgium.
67. Krivovichev S.V., Burns P.C. 2000: «Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic 'plumbonacrite'», *Mineralogical Magazine* Vol. 64, N°6, pp. 1069-1075.

68. Labouré M., Bromblet P., Orial G., Wiedemann G., Simon Boisson C. 2000: «Assessment of laser cleaning rate on limestones and sandstones», Lacona III 'Lasers in the conservation of artworks III : proceedings of the international conference, Florence, Italy, April 26-29 1999 / Ed. Renzo Salimbeni and Giorgio Bonsanti. -Journal of cultural heritage Vol. 1, supplément 1, pp. 21-27.
69. Lins A., Giannuzzi L.A., Stevie F.A., Price B., Tucker M., Gutman N. 2002: «FIB/TEM Analysis of Paint Layers from Thomas Eakins' *The Crucifixion*, 1880», Materials Research Society Symposium Proceedings 712, pp. 113-118.
70. Love G., Scott V.D. 1978: «Evaluation of a new correction procedure for quantitative electron probe microanalysis», Journal of Physics D Vol. 11 N° 10, pp. 1369-1376.
71. Mallika C., Sreedharan O.M. 1995: «Gibbs energy data on Pb_3O_4 from EMF measurements», Materials Letters 22, pp. 5-9.
72. Marani D., Macchi G., Pagano M. 1995: «Lead precipitation of sulphate and carbonate: testing of thermodynamic predictions», Water Research Vol. 29, N° 4, pp. 1085-1092
73. Marcos L.: «Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles», Thèse de Doctorat en Sciences de l'ingénieur- Génie des Procédés, Nantes, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 2001, 281 p.
74. Marfaing M. 2000: «Processus de dégradation du minium utilisé comme pigment dans les œuvres d'art: caractérisation et approche expérimentale», Mémoire de DESS "Matériaux: Elaboration, caractérisation et traitements de surface, Université Paul Sabatier Toulouse 3, 98 p.
75. Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P., Tsoucaris G. 2002: «Synthetic hydrocerussite, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, by X-Ray powder diffraction», Acta Crystallographica Section C, 58, i82- i84.
76. Massa V., Pizzigoni G., Chiavarini M. 1996 : « The study of the salts distribution on frescoes. A non-destructive assessment method», Rapport de l'atelier : Origine, mécanismes et effets des sels sur la dégradation des monuments dans les environnements marin et continental, Bari (Italie) 25-27 Mars 1996, pp. 387-392.
77. McKinley J.P., Dlaska M.K., Batson R. 2002: «Red lead: Understanding red lead in lead acid batteries», Journal of Power Sources 107, pp. 180-186.
78. Mérimée J.F.L. 1830: «De la peinture à l'huile, ou des procédés employés dans ce genre de peinture depuis Hubert et Jean Van Eyck jusqu'à nos jours», Paris, Ed. Mme Huzard.
79. Mora L., Mora P., Philippot P.: 1977: La Conservation des Peintures Murales, Ed. Compositori, Bologne, 1977, 539p.
80. Moreno M.S., Punte G., Rigotti G., Mercader R.C., Weisz A.D., Blesa M.A. 2001: «Kinetic study of the disproportionation of tin monoxide», Solid States Ionics 144, pp. 81-86.
81. Palomo A, Blanco-Varela M.T., Martinez-Ramirez S., Puertas F., Fortes C. 2002: « Historic Mortars: Characterization and Durability. New Tendencies for Research »,

- ARIADNE (Advance Research Initiation Assisting and Developing Networks in Europe) workshop 9 (Historic materials and their diagnostics), Fev. 2002, Prague (Rep. Tchèque).
82. Pantheus J.A. 1550: « Voarchadumia contra alchimiam, ars distincta ab archimia et sophia, cum additionibus, proportionibus numeris et figuris opportunis », Ed. V. Gaultherot, 56 feuillets.
83. Pavlov D., Iordanov N. 1970: «Growth processes of the anodic crystalline layer on potentiostatic oxidation of lead in sulfuric acid», Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science, Sept. 1970, pp. 1103-1109.
84. Pavlov D., Zanova S., Papazov G. 1977: «Photoelectrochemical Properties of the Lead Electrode during Anodic Oxidation in Sulfuric Acid Solution», Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology, pp. 1522- 1528.
85. Pavlov D 1978: «Processes in solid state at anodic oxidation of a lead electrode in H₂SO₄ solution and their dependence on the oxide structure and properties», Electrochimica Acta 23, pp. 845- 854.
86. Pavlov D., Dinev Z. 1980: «Mechanism of the Electrochemical Oxidation of Lead to Lead Dioxide Electrode in H₂SO₄ Solution», Journal of the Electrochemical Society Vol. 127, N°4, pp. 855- 863.
87. Pavlov D., Zanova S. 1980: «Influence of Ag, Ca and Sn ions on the photoelectrochemical properties of the lead electrode», 31st Meeting of the International Society of Electrochemistry, 22- 26 Sept. 1980, Venice, Italy, Extended Abstracts, Ed. Enrico Vecchi, Vol. 2, pp. 609- 611.
88. Pavlov D. 1981: «Semiconductor mechanism of the processes during electrochemical oxidation of PbO to PbO₂», Journal of Electroanalytical Chemistry 118, pp. 167-185.
89. Pavlov D., Zanova S., Monakhov B., Maja M., Angelini E. 1981: «Electrochemical oxidation of Pb alloys with Ag, Sn and Ca to PbO₂», 32st Meeting of the International Society of Electrochemistry, 13- 20 Sept. 1981, Dubrovnik/Cavtat, Yougoslavia, Extended Abstracts, Vol. 1, pp. 142- 145.
90. Perardi A., Appolonia L., Mirti P. 2003: «Non-destructive in situ determination of pigments in 15th century wall paintings by Raman microscopy», Analytica Chimica Acta 480, pp. 317-325.
91. Perez-Alonso M., Castro K., Alvarez M., Madariaga J.M. 2004: «Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process: the case of the Santa Maria Church (Hermo, Asturias, North of Spain)», Analytica Chimica Acta Vol. 524, Issue 1-2, pp. 378-389.
92. Petersson I., Ahlberg E., Berghult B. 1998: «Parameters influencing the ration between electrochemically formed α - and β -PbO₂», Journal of Power Sources 76, pp. 98- 105.
93. Petit J., Roire J., Valot H. 1999: «Encyclopédie de la peinture; formuler, fabriquer, appliquer», Tome 1, EREC Editeur, Blanc de plomb ou Céruse, pp. 342-346.

94. Petushkova J.P., Lyalikova N.N. 1986: «Microbiological degradation of lead-containing pigments in mural paintings», *Studies in Conservation* 31, pp. 65-69.
95. Piqué F. 1993: «Scientific examination of the sculptural polychromy of Cave 6, Yungang, China», in: *Conservation of the ancient sites on the silk road (Proceedings of an International Conference on the Conservation of Grotto Sites organized by the Getty Conservation Institute, Dunhuang Academy, and Chinese National Institute of Cultural Property, Dunhuang 1993)*, Ed. N. Agnew, Los Angeles.
96. Ponsot B., Salomon J., Walter P. 1998: «RBS study of galena oxidation in air with a 6MeV $^{16}\text{O}^{3+}$ ion beam», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136-138, pp.1074-1079.
97. Pouli P., Emmony D. C., Madden C. E., Sutherland I. 2001: «Analysis of laser-induced reduction mechanisms of medieval pigments», *Applied Surface Science* 173, pp. 252-261.
98. Prasartset C. 1996: «Materials and Techniques of Thai Wall Paintings: A Comparative Study of Late 19th Century Murals and Early-period Murals», *Proceedings of the XIth ICOM Triennial Meeting, Vol. 1*, pp. 430-434.
99. Prevey P.S. 1986: «The use of Pearson VII distribution functions in X-ray diffraction stress measurement», *Advances in X-Ray Analysis* 29, pp. 103-111.
100. Price C.A. 1996: «Stone Conservation», *The Getty Conservation Institute*, Ed. A. Keys, 86 p.
101. Risold D., Nagata J.-I., Suzuki R.O. 1998: «Thermodynamic description of the Pb-O system», *Journal of Phase Equilibria* Vol. 19, N°3, pp. 213-233.
102. Rocca E.: «Passivation du plomb pur et de ses alliages en milieu sulfurique et atmosphérique », *Thèse de Doctorat en Sciences et Génie des Matériaux*, Nancy, Université Henri Poincaré, 1999, 146 p.
103. Rösch H., Schwartz H.J. 1993: «Damage to frescoes caused by sulphate bearing salts: where does the sulphur come from ?», *Studies in Conservation* 38, pp. 224-230.
104. Sakata Y., Yamamoto T., Gunji H., Imamura H., Tsushiya S. 1998: «Effect of lead oxide addition to the photocatalytic behavior of TiO_2 », *Chemistry Letters* 2, pp 131-132.
105. Saunders D., Kirby J. 1994: «Light-induced colour change in red and yellow lake pigments», *National Gallery Technical Bulletin* 15, pp. 79-97.
106. Saunders D., Spring M., Higgitt C. 2002: «Colour change in red lead containing paint films», *Proceedings of the XIIIth ICOM Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22-28 September 2002*, pp. 455-463.
107. Scirpi F., Belleza T., Miliani C., Pitzurra L. 2002 : « Indoor Air Quality In The National Gallery Of Umbria (Italy): Monitoring Of Microclima, Air Pollutants And Microbial Contamination – Part 1», *Proceedings of the 7th International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostic and Conservation of Cultural and Environmental Heritage, 2-6 June 2002, Antwerp (Belgium)*, Ed. R. Van Grieken *et al.*

108. Senna M., Kuno H. 1971: «Polymorphic transformation of PbO by isothermal wet ball-milling», *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 54, N°5, pp. 259-262.
109. Silva E.M.B., Silva T.J.A., Oliveira L.B., Mélo R.F., Jacomine P.K.T., 2003: «Utilização de cera de abelhas na determinação da densidade do solo», *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 27, pp. 955-959.
110. Smith C.S., Hawthorne J.G. 1974: "Mappae Clavicula : A little key to the world of medieval techniques" (Traduction), *Transactions of the American Philosophical Society*, n.s. v.64, pt. 4.
111. Smith G. D., Burgio L., Firth S., Clark R. J.H. 2001: «Laser-induced degradation of lead pigment with reference to Boticelli's *Trionfo d'Amore*», *Analytica Chimica Acta* 440, pp. 185-188.
112. Smith G. D., Clark R.J.H. 2002: «The role of H₂S in pigment blackening», *Journal of Cultural Heritage* 3, pp. 101-105.
113. Sorell C.A. 1971: «PbO transformation induced by water», *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 55, N°1, p. 4.
114. Stratoudaki T., Manousaki A., Melesanaki K., Zafirooulos V., Oriol G. 2001: «Study on the discolouration of pigments induced by laser radiation», *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, Septembre 2001, pp. 795-801.
115. Stefanaggi M., Dangas I., Morineau A. 1992, «Study on causes of alteration of wall paintings on experimental walls by multidimensional analysis», *proceedings of Conservation of architectural surfaces: stones and covering*, Unesco Venezia recherche, 11-14 march 1992.
116. Stefanaggi M. 1997: «Les techniques de la peinture murale», *cours international sur la conservation des peintures murales*, Université de Paris XIII, Centro Universitario Europeo Per I Beni Culturali, Ravello (Italie), www.lrmh.culture.fr/lrmh/w_publications/documents_txt/techpeinture.pdf, 17 Janvier 2005, 14h.
117. Swartz T. 1887: «Précis de chimie générale et descriptive exposée du point de vue des doctrines modernes», Tome deuxième, Ed. A. Hoste, Gand (Belgique), 309 p.
118. Taggart J.E.Jr, Foord E.E., Rozenzweig A., Hanson T. 1988 : «Scrutinyite, natural occurrences of α -PbO₂ from Bingham, New Mexico, U.S.A., and Mapimi, Mexico», *Canadian Mineralogist* 26, pp. 905-910.
119. Taylor P., Lopata V. J. 1983: «Stability and solubility relationships between some solids in the system PbO-CO₂-H₂O», *Canadian Journal of Chemistry* 62, pp. 395-402.
120. Terpstra H.J., de Groot, R.A., Haas, C. 1997: «The electronic structure of the mixed valence compound Pb₃O₄», *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58, pp. 561-566.
121. Tétreau J., Cano E., Van Bommel M., Scott D., Dennis M., Barthés-Labrousse M.-G., Minel L., Robbiola L. 2003: «corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours», *Studies in Conservation* 48, pp. 237-250.

122. Turgoose S. 1985: «The corrosion of Lead and Tin: Before and After Excavation», *Lead and Tin Studies in Conservation and Technology*, UK Institute for Conservation Occasional Papers 3, pp. 15-26.
123. Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M., Van Hooydonk G. 2000: «Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in Art», *Analytica Chimica Acta* 407, pp. 261-274.
124. Van den Berg J. D. 2002: «Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints», PhD thesis, University of Amsterdam, 301 p.
125. Van den Berg J.D., Vermist N.D., Carlyle L., Holčjapek M., Boon J.J. 2004: «Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols», *Journal of Separation Science* 27, pp. 181-199.
126. Varone A., Bearat H. 1996: «Pittori Romani al Lavoro. Materiali, Stumenti, Tecniche: Evidenze Archeologiche e Dati Analitici di un Recente Scavo Pompeiano Lungo Via dell'Abbondanza (Reg. IX Ins. 12)», in: *Roman Wall Paintings: Materials, Technics, Analysis and Conservation*, Proceedings of the International Workshop on Roman Wall Painting, Fribourg, pp. 199-214.
127. Vitruve, Ier siècle av. J.C.: «Comment il faut préparer le minium» et «De la manière de faire la Céruse, le Vert de gris et la Sandaraque», in : *Les Dix Livres D'Architecture*, traduction de « *De Architectura* », Livre VII, Chapitres IX et XII.
128. Von Bohlen A., Klockenkamper R. 1997: «Atomic and molecular spectroscopical studies of miniatures and inks in medieval illuminated manuscripts», *Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy*, www.isas-dortmund.de/reports/1997/312_kk.pdf. 17 Janvier 2005, 14h.
129. Walsh J., Berrie B., Palmer M. 1997: «The Connoisseurship Problem of Discoloured Lead Pigments in Japanese Woodblock Prints», *IPC Conference Papers*, London, pp. 118-124.
130. Wang J., Zhong S., Liu H.K., Dou S.X. 2003: «Beneficial effects of red lead on non-cured plates for lead-acid batteries», *Journal of Power Sources* 113, pp. 371- 375.
131. Yamasaki K. 1959: «Chemical studies on the eight-century red lead preserved in the Shôsô-in at Nara», *Studies in Conservation* 4, pp. 1-4.
132. Zyryanov V.V., Gusev A.A. 2001: «Mecanochemical reactions in mixtures of lead oxides», *Inorganic Materials* Vol. 37, N°3, pp. 323-330.

Table des Matières

Avant Propos	3
Index des illustrations	7
Index des tableaux	15
PREMIERE PARTIE: INTRODUCTION	17
I.1. OCCURRENCES ET ALTERATIONS CHROMATIQUES DU MINIMUM	18
I.2. TERMINOLOGIE- METHODES DE PREPARATION DU MINIMUM	21
I.3. COMPOSITION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU MINIMUM	23
I.3.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE Pb_3O_4	24
I.3.1.1. Cristallographie	24
I.3.1.2. Solubilité	25
I.3.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MONOXYDES DE PLOMB	26
I.3.2.1. Cristallographie	26
I.3.2.2. Transformations	27
I.4. COMPOSES INORGANIQUE DU PLOMB	28
I.4.1. LE SYSTEME PLOMB-OXYGENE	28
I.4.2. COMPOSES CARBONATES DU PLOMB	30
I.4.3. LE PLOMB EN MILIEU SULFATE	30
I.5. PROPRIETES PHOTO-ELECTROCHIMIQUES : LE MODELE DE PAVLOV	30
I.6. LA PEINTURE MURALE : TECHNIQUES, PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, DEGRADATIONS	31
I.6.1. LES TECHNIQUES DE LA PEINTURE MURALE	31
I.6.2. LA CONSERVATION DES PEINTURES MURALES	33
I.7. CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE	34
DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODOLOGIE	35
II.1. METHODES DE CARACTERISATION	36
II.1.1. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE PHOTONIQUE	37
II.1.2. SPECTROPHOTOMETRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE	37
II.1.3. DIFFRACTION DE RAYONS X	39
II.1.3.1. Principe	39
II.1.3.2. Matériel employé	40
II.1.3.2.a. Acquisition des diffractogrammes	40
II.1.3.2.b. Interprétation des diffractogrammes	41
II.1.3.3. Limitations	44
II.1.4. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	44
II.1.5. MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN	45
II.1.5.1. Principe théorique	45
II.1.5.2. Matériel employé	46
II.1.5.3. Cartographie Raman	47
II.1.5.4. Limitations	48
II.1.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	48
II.1.7. MICROSONDE ELECTRONIQUE A DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE	50

II.1.8. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	51
II.1.8.1. Principe	51
II.1.8.2. Préparation des échantillons	52
II.1.8.2.a. Dépôt goutte	52
II.1.8.2.b. Amincissement ionique par PIPS (Precise Ion Polishing System®)	52
II.1.8.2.c. Extraction de lames ultra-minces par Focused Ion Beam.....	53

II.2. MATERIAUX EMPLOYES : CARACTERISATION ET DONNEES ANALYTIQUES DE REFERENCE	54
---	-----------

TROISIEME PARTIE: ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL DE PIGMENTS AU PLOMB	57
---	-----------

III.1. TESTS SUR PIGMENTS BRUTS.....	58
---	-----------

III.1.1. INTRODUCTION.....	58
III.1.2. TESTS EN SUSPENSION AQUEUSE.....	58
III.1.2.1. T1- Effet de la chaux éteinte sur les pigments en suspension aqueuse	58
III.1.2.2. T2- Effets du peroxyde d'hydrogène sur les pigments en suspension aqueuse	62
III.1.2.3. T3- Effets de l'acide acétique sur le Minium en suspension aqueuse.....	64
III.1.2.4. T4- Effets de l'acide sulfurique sur le Minium en suspension aqueuse.....	67
III.1.3. TESTS EN HUMIDITE SATUREE.....	69
III.1.3.1. T5- Effets de la chaux vive CaO et de la chaux éteinte Ca(OH) ₂	69
III.1.3.2. T6- Effets combinés du peroxyde d'hydrogène et de la chaux éteinte sur les pigments bruts	74
III.1.3.3. T7- Effets combinés d'un environnement carbonaté ou alcalin et d'une source d'acide sulfurique.	76
III.1.4. DISCUSSION.....	77
III.1.4.1.a. Effets de l'humidité et de la chaux.....	77
III.1.4.1.b. Effet des acides.....	78

III.2. TESTS DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL D'EPROUVETTES PEINTES	79
--	-----------

III.2.1. T8- TEST A HUMIDITE SATUREE ET TEMPERATURE AMBIANTE.....	79
III.2.1.1. Principe.....	79
III.2.1.2. Résultats	79
III.2.2. T9- TEST EN ENCEINTE CLIMATIQUE	82
III.2.2.1. Principe.....	82
III.2.2.2. Résultats	83
III.2.2.2.a. Eprouvettes au Minium	83
III.2.2.2.b. Eprouvettes au Blanc de Plomb	85
III.2.3. T10- TESTS SOUS ILLUMINATION UV/VISIBLE	90
III.2.3.1. Principe.....	90
III.2.3.2. Résultats	90
III.2.3.2.a. Test préliminaire (Eprouvette E2).....	90
III.2.3.2.b. Eprouvette E3.....	91
III.2.3.3. Conclusion des tests sous irradiation UV/Visible	93
III.2.4. DISCUSSION.....	94
III.2.4.1. Minium Pb ₃ O ₄	94
III.2.4.2. Monoxydes de plomb	94
III.2.4.3. Blanc de plomb.....	94
III.2.4.4. Remarque sur le « vieillissement artificiel » en enceinte climatique	96

III.3. CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE	96
---	-----------

QUATRIEME PARTIE: ETUDE EXPERIMENTALE DU VIEILLISSEMENT NATUREL DU MINIMUM	99
IV.1. LES MURS EXPERIMENTAUX DU LRMH	100
IV.1.1. ETUDE DU PRELEVEMENT DE 1998 (21LCF)	104
IV.1.2. ETUDE DES PRELEVEMENTS D'OCTOBRE 2003	111
IV.1.2.1. Technique <i>a fresco</i> (F)	111
IV.1.2.2. Technique sur lait de chaux frais (LCF)	118
IV.1.2.3. Technique de la demi-fresque (DF)	126
IV.1.2.4. Technique sur enduit sec remouillé (LCS)	134
IV.1.3. DISCUSSION	140
IV.1.3.1. Bilan des analyses	140
IV.1.3.2. Mécanisme de formation des phases d'altération	141
IV.1.3.2.a. Formation des sulfates de plomb (anglésite) et de calcium (gypse).....	141
IV.1.3.2.b. Formation du carbonate de plomb (Cérusite).....	142
IV.1.3.2.c. Composés du plomb tétravalent (plattnérite, scrutinyite).....	146
IV.1.3.3. Origines possibles des hétérogénéités.....	149
IV.2. MEKHNES	152
IV.2.1. ETUDE DES PRELEVEMENTS.....	152
IV.2.2. DISCUSSION	157
CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES.....	159
ANNEXES.....	165
VI.1. ANNEXE 1: TEXTES DE REFERENCE.....	166
VI.2. ANNEXE 2 : MATERIAUX DE REFERENCE	167
VI.2.1. PRODUITS « LAVERDURE »	167
VI.2.2. PRODUITS « MERCK »	171
VI.2.3. PRODUITS OBTENUS PAR DECOMPOSITION THERMIQUE DE β -PbO ₂	174
VI.2.4. MINERAUX	177
VI.3. ANNEXE 3: RELEVÉ DES MESURES COLORIMÉTRIQUES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE SUR LES ÉPROUVETTES VIEILLIES EN ENCEINTE CLIMATIQUE (TEST T9).....	178
VI.3.1. MINIMUM.....	178
VI.3.2. BLANC DE PLOMB	182
VI.4. ANNEXE 4 RELEVÉ DES MESURES COLORIMÉTRIQUES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE EN REFLECTANCE DIFFUSE SUR L'ÉPROUVETTE E3 (TEST T10 SOUS IRRADIATION UV/VIS). .	186
VI.5. ANNEXE 5 : AZE S., VALLET J.-M., GRAUBY O. 2002: "CHROMATIC DEGRADATION PROCESSES OF RED LEAD PIGMENT", PROCEEDINGS OF THE XIIITH ICOM TRIENNIAL MEETING, RIO DE JANEIRO, 22ND- 28TH SEPTEMBER 2002, PP. 549- 555.	187
BIBLIOGRAPHIE	195

Résumé

Les pigments au plomb (minium, céruse), couramment employés en peinture depuis l'Antiquité, sont connus pour subir des transformations entraînant des décolorations de la couche picturale (noircissement, blanchissement, verdissement). Les conditions de stabilité des pigments sont étudiées par des essais de vieillissement artificiels de pigments bruts et d'éprouvettes peintes. Ceux-ci montrent la décomposition de l'hydrocérusite en présence de chaux ainsi que la transformation de Pb_3O_4 en plattnérite (β - PbO_2) en milieu acide dilué. La caractérisation d'échantillons de minium prélevés sur une peinture murale expérimentale après 25 ans de vieillissement naturel révèle que le noircissement du minium est lié à la formation de plattnérite par un mécanisme possible de disproportionnement de Pb_3O_4 en milieu acide. Le blanchissement est dû à la recristallisation du plomb divalent sous forme de cérusite ($PbCO_3$) et d'anglésite ($PbSO_4$), causée par l'absorption de polluants gazeux (CO_2 , SO_2).

Mots-clé : Pigments au plomb, altération chromatique, peinture murale, vieillissement naturel, vieillissement artificiel.

CHROMATIC ALTERATIONS OF LEAD-CONTAINING PIGMENTS IN ARTWORKS- EXPERIMENTAL STUDY OF THE ALTERATIONS OBSERVED ON MURAL PAINTINGS.

Abstract

Lead-containing pigments (red lead, white lead), widely employed in paintings since Antiquity, are liable to undergo transformations which lead to discolorations of the pictorial layer (blackening, whitening, greening). The conditions of appearing of the alteration phases are studied through artificial ageing tests of raw pigments and experimental paintings. The tests reveal both the decomposition of white lead in the presence of lime and the transformation of minium into black plattnerite β - PbO_2 in dilute acidic environment. The characterization of red lead micro-samples taken from an experimental wall painting after a 25-years natural ageing period reveal that blackening is linked to the formation of plattnerite through a probable mechanism of disproportionation of Pb_3O_4 in acidic environment. The whitening is caused by the re-crystallization of divalent lead into both cerusite ($PbCO_3$) and anglesite ($PbSO_4$), produced by the absorption of gaseous pollutants (CO_2 , SO_2).

Keywords: lead pigments, chromatic alteration, mural painting, natural ageing, artificial ageing.

Laboratoires :

*Laboratoire du Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine (CICRP), 21 rue Guibal, 13003 Marseille

**Centre de Recherche de la Matière Condensée et les Nanomatériaux (CRM-CN, UPR 7251 CNRS), Campus de Luminy - Case 913 - 13288 Marseille cedex 9.